...ajewski

...I METODY
...CANIA
...ÓLCZ.
...ORGAN.

TEORYE I METODY BADANIA
WSPÓŁCZESNEJ CHEMII
ORGANICZNEJ

PODAŁ

DR. LEON MARCHLEWSKI

PROF. UNIW. JAGIELL.

LWÓW

WYDANE Z ZASIŁKIEM AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI

NAKŁADEM TOWARZYSTWA WYDAWNICZEGO.

1905.

CZCIONKAMI DRUKARNI UNIWERSYTETU JAGIELLONSKIEGO
pod zarządem J. Filipowskiego.

Pamięci

Edwarda Henryka Schuncka.

PRZEDMOWA.

Mamy szereg podręczników w języku polskim, traktujących o chemii organicznej i nieorganicznej, oprócz licznych dzieł poświęconych niektórym działom chemii stosowanej, które jednak zaspokoić mogą tylko wymagania początkującego adepta chemii. Dzieł, któreby były w stanie zapoznać uczącego się z najgłówniejszym i najciekawszym działem chemii organicznej, mianowicie z badaniem konstytucyi związków organicznych, nie posiadamy wcale. Celem książki niniejszej jest usunięcie tego dotkliwego braku piśmiennictwa naukowego polskiego.

Materyał do niej dały mi wykłady, które w ciągu kilku półroczy miewałem w Wszechnicy Jagiellońskiej. Nie miałem oczywista zamiaru stworzyć podręcznika, któryby był w stanie zastąpić szereg dzieł w językach obcych[1]), mających za zadanie ułatwienie pracy samodzielnemu badaczowi; miałem przed sobą tylko cel dydaktyczny, który starałem się osięgnąć przez treściwy opis najgłówniejszych chemicznych i fizycznych metod badania (w części pierwszej) i przez wykazanie, w jaki sposób, stosując te metody, rozwiązano zagadnienia budowy niektórych ciał (w części drugiej).

W wyborze tych ciał kierowałem się przedewszystkiem znaczeniem ich dla ogólnych teoryj chemii orga-

[1]) H. Meyer: Analyse und Konstitutionsermittelung organischer Verbindungen. Berlin 1903.

W. Vaubel: Die phys. und chem. Methoden der quantitativen Bestimung org. Verbindungen. Berlin 1902.

Lassar-Cohn: Arbeitsmethoden etc. Lipsk 3-cie wyd. 1903.

Ostwald-Luther: Physiko-chemische Messungen. Lipsk 1903.

nicznej, i na ich rozwój historyczny kładłem nacisk szczególny. Żałuję, że pragnąc dać możliwie jasny obraz stanu badań każdego obranego działu, musiałem z braku miejsca pominąć bardzo wiele ciał ważnych, ubolewam nad tem temwięcej, że pomiędzy owemi pominiętemi są związki z szczególnem powodzeniem badane przez badaczów polskich, jak związki terpenowe, studyowane przez Brühla, barwiki żółte naturalne przez St. Kostaneckiego, itp. Brak ten usuwają jednak autoreferaty wspomnianych badaczów, zamieszczone w ostatnich rocznikach »Chemika Polskiego«.

Szczegółowych przepisów do wykonywania reakcyj chemicznych lub pomiarów fizycznych, wspomnianych w części pierwszej, dać oczywista nie mogłem, gdyż rozmiary książki urosłyby niepomiernie; w niektórych tylko przypadkach skomplikowanych, uważałem za stosowne nie pomijać drobiazgowych opisów, we wszystkich zaś umożliwiłem czerpanie informacyj u źródeł, przez cytowanie prac oryginalnych. Podobnie też nie mogło być mojem zadaniem wyczerpanie materyału każdego z rozdziałów części drugiej, przypuszczam jednak, że nie pominąłem niczego, co miało wpływ większy na rozwój każdego z nich. Literaturę starałem się uwzględnić do czasów najnowszych; na szczególnie ważne przyczynki, które opublikowano w ciągu roku 1904 i odnosiły się do któregokolwiek z obranych działów, wskazałem dodatkowo »w uzupełnieniach« na końcu książki, zawierających zresztą także niektóre wiadomości starszej daty.

Spełniam miły obowiązek, dziękując p. J. Hetperowi za pomoc udzieloną przy korekcie kilkunastu arkuszy, jak również Szanownym Wydawcom za gotowość w zastosowaniu się do życzeń moich, dotyczących wydawnictwa.

Kraków, w styczniu 1905.

Autor.

WSTĘP.

»Thou hast ordered all things in measure and number and weight«.

Przypominając ustęp powyższy z ksiąg Salomona, ustęp, który przyświecał pracy Daltona, twórcy koncepcyi naukowej, obejmującej całe przyrodoznawstwo nowożytne, czynię to w przeświadczeniu, że nauka, o której traktuje książka niniejsza, przyczyniła się szczególnie do jego ugruntowania. Rozpoczynam od tej sentencyi tem chętniej, że chemia organiczna korzystała z pomysłów zasadniczych wielkiego Anglika w stopniu większym niż jakakolwiek inna nauka. Rezultaty jej są tryumfem teoryi atomistycznej, zamiary jej na przyszłość, graniczące niemal z zuchwalstwem, dowodem jej żywotności po stuletniem nawet istnieniu. Zdania tego nie zmienią żadne, chociażby najsubtelniejsze, krytyczne traktaty, — traktaty [1]) zrodzone nieświadomie atomistycznie, świadomie atomistykę potępiające.

Chemię organiczną dzisiejszą można z pewną słusznością uważać za naukę skończoną [2]). Jeden z jej celów głównych: wykrycie budowy chemicznej ciał, otrzymanych drogą sztuczną, lub spotykanych w organizmach zwierzęcych i roślinnych, został w zasadzie osiągnięty. Liczne związki czekają wprawdzie jeszcze w tym względzie na opracowanie, niejedna kwestya konstytucyjna rozbija się o wielkie trudności techniczne, ale nikt nie wątpi, że typ

---

[1]) Ostwald. Grundris der anorg. Chemie.

[2]) Porównaj. Bruner: Pojęcia i teorye chemii. Warszawa 1905, str. 73.

metod eksperymentalnych, dziś stosowanych, i myśli metodami temi rządzące, zawodu nam nie zrobią w przyszłości. Drugi cel — syntezę ciał, również można uważać za osiągnięty w zasadzie. Od chwili gdy poznano syntezę alkoholu etylowego (Hennel 1826), mocznika (Wöhler 1828), koniiny (Ladenburg 1886), glukozy (Fischer 1890), kofeiny (Fischer 1895), atropiny (Willstädter 1901), kwercetyny (Kostanecki 1904) kamfory (Komppa 1903)[1]), nie można wątpić, że syntezy nawet tak skomplikowanych ciał, jak hemoglobina, chlorofil, białko, lub nawet enzymy, są tylko kwestyą czasu, że do osiągnięcia tego celu nie będzie potrzeba metod zasadniczo odmiennych od obecnie praktykowanych. Nie chcemy przez to powiedzieć, aby doskonalenie dzisiejszych metod badania nie miało racyi bytu. Przeciwnie »organik« zawsze witać będzie z zadowoleniem prace tego rodzaju jak Grignarda[2]), ułatwiające w wysokim stopniu syntezy niektórych rodzajów ciał, lub Brauna[3]) umożliwiające w łatwy sposób metamorfozę wsteczną niektórych związków złożonych, wskaże zresztą na cały szereg niedomagań naszego warsztatu naukowego, ale usuwając te niedomagania nie wzniesie metody eksperymentalnej zasadniczej do rzędu wyższego.

W powyższem oświetleniu zadań chemii organicznej i wobec ciągłych dowodów, że zadania te mogą być, z większym lub mniejszym nakładem pracy, czasu i pomysłowości, rozwiązane, rodzi się mimowolnie pytanie: jaki jest wogóle cel dalszych badań na tem polu? Odpowiedź może być tylko jedna: cel utylitarny, w najszerszem tego słowa znaczeniu. Pomijamy rolę tego działu chemii w zakresie twórczości przemysłowej ludziej, po-

---

[1]) Dotychczas otrzymano syntetycznie około 200 ciał, spotykanych w organizmach zwierzęcych i roślinnych.

[2]) »Chemik Polski« 1904. str. 830.

[3]) Ber. **33**, 1438, 2728, 2734 (1900), **35**, 1279 (1902), **37**, 633, 2670 (1904), **37**, 2915 (1904).

mijamy sukcesy jego w przemyśle barwikowym, pyrotechnicznym, farmaceutycznym i t. p., ale zatrzymamy się bliżej nad stosunkiem chemii organicznej do nauk biologicznych. Wiadomo, że w zaraniu rozwoju chemii wpływ dodatni na kształtowanie się pojęć chemicznych wywarli przedewszystkiem lekarze. Obok licznych błędów i fantastycznych wyobrażeń, spotykamy w dziełach jatrochemików szereg trafnych poglądów; zawdzięczamy im np. dokładniejsze sformułowanie pojęcia związku chemicznego, soli, a nawet powinowactwa chemicznego, następnie trafne upodobnienie zjawiska palenia się do oddychania i wogóle nadanie chemii piętna naukowości, którego poprzednio nie posiadała. Że chemia od lekarzy właśnie ówczesnych tak wielkie otrzymać mogła poparcie, to leżało w naturze rzeczy. Lekarz ówczesny był przyrodnikiem w większym stopniu niż ktokolwiekbądź; wdrożony do stosowania w swym fachu metody eksperymentalnej, metodę tę szczepił i innym gałęziom wiedzy, a więc i chemii, która otrzymawszy impuls do rozwoju, niebawem stać się mogła nauką samodzielną, nauką potężną, jaką jest obecnie.

Losy chcą aby okres symbiozy medycyny teoretycznej, wraz z biologią wogóle, i chemii, charakteryzujący początek rozwoju chemii, rozpoczął się na nowo, choć w nieco odmiennej postaci. Dziś chemii za rękę prowadzić nie potrzeba, dziś chemia nie jest ową »maluczką«, szukającą przygarnięcia z prośbą o ułatwienie bytu, ale dziś ona zmężniała i mocy swej pewna, usługi swe do współpracownictwa biologii ofiaruje.

Istotnie, symbioza taka odbywa się w całej pełni, a charakter jej o tyle uległ zmianie, że o ile w dawno minionych epokach rozwoju myśli ludzkiej pierwiastek ścisły pochodził z obozu biologicznego, obecnie daje go obóz chemiczny. Przykładów takiego współdziałania naliczyć można bardzo wiele. Dość przypomnieć klasyczne prace B u n g e g o i S c h m i e d e b e r g a nad działalnością

syntetyczną nerek, które z pewnością mogły stać się faktem dokonanym dopiero po gruntownych analitycznych i syntetycznych badaniach chemicznych nad kwasem hipurowym, albo badania Fischera i Kilianiego nad cukrami, które uważać można za wstęp do racyonalnego pojmowania istoty asymilacyi węgla w roślinie, lub wiekopomne studya Nenckiego nad barwikiem krwi, które są niewątpliwie kluczem do rozstrzygnięcia palącej kwestyi o źródle tego barwika w organizmach zwierzęcych. Chemia jednak na polu dociekań biologicznych do większych jeszcze zdobyczy moc w sobie czuje. Nie kwapi się wprawdzie do rozstrzygnięcia na razie jałowego pytania: witalizm czy materyalizm, ale odtrąca też z całą stanowczością hasło małodusznych: »ignorabimus«. Na rezygnacyę czas jeszcze nie nadszedł, dziś walczyć przystoi. Zagadnienie syntezy ciał organicznych, spotykanych w organizmach żyjących, zostało wprawdzie w zasadzie rozwiązane, ale istnieje jeszcze jeden ważny problemat, odnoszący się do syntezy wielkiej gromady ciał, fizyologicznie nader ważnych, który rozwiązanym w sposób zupełnie zadawalniający nie jest. Jest to problemat syntezy optycznie czynnych ciał. Możemy wprawdzie bez żadnych trudności otrzymać ciała, których konstytucya jest identyczna z budową ciał wspomnianych; w przeważnej jednak liczbie przypadków otrzymuje się je w postaci mieszanin optycznie biernych, lub związków racemicznych, które dopiero zapomocą procesów analitycznych dają się rozkładać na dwie formy optycznie czynne, skręcające płaszczyznę polaryzowanego światła w strony przeciwne. W nielicznych syntezach, dających bez uciekania się do procesów analitycznych bezpośrednio związki optycznie czynne, punktem wyjścia jest ciało optycznie czynne, jak w syntezach cukrów, o więcej niż 6 atomach węgla, z cukrów optycznie czynnych o mniejszej ilości atomów węgla. Zdobycz ta może być uważana za rozwiązanie ontogenetycznej strony problematu głównego: w jaki sposób pow-

staje z optycznie biernego bezwodnika węglowego, optycznie czynna sacharoza lub glukoza, pod wpływem optycznie czynnych składników protoplazmy. Fischer[1]) wnioskuje, że jeden optycznie czynny układ może stać się rodzicem innego, podobnego. Filogenetyczny natomiast problemat: w jaki sposób wogóle powstać mogą optycznie czynne ciała w przyrodzie, dotychczas nie został rozwiązany w sposób zadawalniający, choć interesująca praca Byka[2]) udowadnia, że i ten problemat jest dostępny eksperymentalnym badaniom.

Badacz ten opiera się na spostrzeżeniach Cottona[3]) według których t. zw. optyczne antimery (ciała skręcające płaszczyznę polaryzowanego światła w równym stopniu lecz w strony przeciwne) absorbują dwa gatunki kołowo polaryzowanego światła w różnym stopniu — i na pracach eksperymentalnych Edera[4]), który udowodnił, że na maximum absorpcyi światła przez dane ciało przypada maximum fotochemicznej wrażliwości. Byk udowadnia, że prawo chemiczne absorpcyi Edera pozostaje w mocy w zastosowaniu do kołowo polaryzowanego światła, a tem samem wskazuje na przyczynę znikania jednego z antimerów, powstających w syntezach dwukierunkowych pod wpływem jednego gatunku kołowo polaryzowanego światła, stale wytwarzanego w przyrodzie. O ile pomysł ten w dalszem zastosowaniu da wyniki realne, bezpośrednią syntezę optycznie czynnych ciał, przyszłość okaże. W razie wyniku dodatniego, ostatni z zasadniczych problematów chemii organicznej doby dzisiejszej będzie rozwiązany.

---

[1]) Z. f. physol. Ch. **26**, 87 (1898). Nad problematem t. zw. syntezy asymetrycznej pracowali: Cohen i Whiteley. J. chem. Soc. **1901**, 1305; Kipping Proc. chem. Soc. **1900**, 226; Fischer Ber. **27**, 3230 (1894); **36**, 2575 (1903); Marckwald Ber. **37**, 349, 1368 (1904).

[2]) Ber. **37**, 4694 (1904).

[3]) Ann. d. Chim. et d. Phys. [7] 8, 374 (1896).

[4]) Sitzber. d. Wien. Akad. Math. Naturw. **90**, 1097 (1885); **92**, 1340 (1885); **94**, 75 (1886).

Cel nowoczesnych badań na polu chemii organicznej, w powyższy sposób scharakteryzowany, uważamy za najważniejszy, ale oczywista nie wyłączny. Poglądy budowy niejednokrotnie biorą początek w spekulacyach, dotyczących powinowactwa chemicznego i wartościowości, spekulacyach przyznać trzeba często naiwnych, wogóle niewystarczających. Brakom tym nie zaradzi jednak chemia organiczna, do pomocy przyjść jej musi chemia fizyczna. Pod wpływem nowych poglądów przyszłości na te sprawy, zmienią się niechybnie zapatrywania na rolę wzorów budowy, na przyczynę reakcyj grupowych, przemian syntetycznych i analitycznych wogóle. Nadejdzie wtedy czas, że przebieg reakcyj chemicznych będzie można nietylko przewidzieć z pewnem prawdopodobieństwem, jak to jest dzisiaj, ale z matematyczną ścisłością przepowiedzieć warunki, w których pomyślana reakcya odbyć się może, albo wytłumaczyć dlaczego pewien projekt syntetyczny urzeczywistnieć się nie da. Nastanie wtedy i w chemii organicznej epoka ścisłego dedukcyjnego wnioskowania.

Skrócenia.

Ann. = Liebig's Annalen der Chemie (und Pharmacie).
Ann. chim. = Annales de chimie et de physique.
Am. = American Chemical Journal.
Ber. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Bull. = Bulletin de la societé chimique de Paris.
Ch. Polski = Chemik Polski.
Ch. Ztg. = Chemiker Zeitung.
C. r. = Comptes rendus des séances de l'academie des sciences.
Gazz. = Gazzeta chimica italiana.
J. pr. Ch. = Journal für practische Chemie.
M. = Monatshefte der Chemie.
Phil Magaz. = Philosophical magazine.
Pogg. = Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie.
Proc. Roy. Soc. = Proccedings of the Royal Society.
Soc. (Chem. Soc.) = Journal of the Chemical Society.
Rec. = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Rozpr. A. U. = Rozprawy Akademii Umiejętności w Krakowie.
Z. f. physiol. Ch. = Zeitschrift für physiologische Chemie.
Z. f. phys. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie.

Skrócenia.

Ann. = Liebig's Annalen der Chemie (und Pharmacie).
Ann. chim. = Annales de chimie et de physique.
Am. = American Chemical Journal.
Ber. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Bull. = Bulletin de la société chimique de Paris.
Ch. Polski = Chemik Polski.
Ch. Ztg. = Chemiker Zeitung.
C. r. = Comptes rendus des séances de l'académie des sciences.
Gazz. = Gazzetta chimica italiana.
J. pr. Ch. = Journal für praktische Chemie.
M. = Monatshefte der Chemie.
Phil Magaz. = Philosophical magazine.
Pogg. = Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie.
Proc. Roy. Soc. = Proceedings of the Royal Society.
Soc. (Chem. Soc.) = Journal of the Chemical Society.
Réc. = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Rozpr. A. U. = Rozprawy Akademii Umiejętności w Krakowie.
Z. f. physiol. Ch. = Zeitschrift für physiologische Chemie.
Z. f. phys. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie.

CZĘŚĆ PIERWSZA.

Metody chemiczne oznaczania budowy ciał organicznych.

Po zanalizowaniu ciała badanego, t. j. oznaczeniu procentowych ilości pierwiastków wchodzących w skład jego i postawieniu najprostszego wzoru empirycznego, chemik oznacza masę cząsteczkową badanego ciała, zadanie, które ze względu na szereg metod dostarczonych przez nowoczesną chemię fizyczną w większości przypadków nie robi żadnych trudności. Zdobycie tych danych jest jednak dopiero pierwszym krokiem w kierunku poznania właściwej natury badanego ciała. Własności niektóre chemiczne poznaje się wprawdzie już w toku pierwszych prób, mających na celu wyszukanie najlepszej metody do wyosobniania badanego ciała w stanie czystym. Prędko dochodzi się do wniosku, czy mamy do czynienia z związkiem obojętnym lub kwaśnym, względnie z zasadowym, — i aczkolwiek otrzymane w ten sposób pojęcia mają niezaprzeczoną wartość, to jednak są z natury rzeczy tylko powierzchowne i nie zawsze obowiązujące. Naturę badanego ciała, którą odzwierciadlać ma wzór racyonalny, wykryć mogą tylko szczegółowe badania, mające na celu wykrycie porządku, w jakim atomy danej cząsteczki są z sobą połączone, reakcye t. zw. grupowe, charakteryzujące grupy atomowe mniej lub więcej skomplikowane, eliminowanie ich, względnie podstawanie przez prostsze lub wodór, a więc stosowanie do badanego ciała szeregu przemian,

prowadzonych przewodnią myślą metody analitycznej. Słowem, od t. zw. odbudowy ciała badanego do ciał coraz prostszych, wszechstronnie zbadanych, spodziewać się należy dokładnych informacyj, dotyczących budowy ciała.

Droga ta daje nam przedewszystkiem odpowiedź co do natury układów węglowodorowych, których ciało badane jest pochodną, rozstrzyga, czy mamy do czynienia z pochodnymi węglowodorów o łańcuchach węglowych otwartych lub zwartych, czyli cyklowych.

Systematyczna odbudowa ciała do węglowodoru, lub wogóle układu, który uważać można za ciało macierzyste ciała badanego i całego szeregu innych, nie zawsze jednak daje się uskutecznić, historya rozwoju badań konstytucyjnych uczy przeciwnie, że w znacznej ilości przypadków odbudowę tego rodzaju krańcową przeprowadzono metodami gwałtownemi, niepozwalającemi na stopniowe eliminowanie grup poszczególnych, zawartych w badanym ciele. Metodą taką jest przedewszystkiem redukcya zapomocą cynku w wysokich temperaturach. Stosowali ją np. Graebe i Liebermann w pracach klasycznych nad budową alizaryny, których rezultatem było, że ciało to jest pochodną antracenu. Praktyczne wykonanie tej metody polega na tem, że badane ciało miesza się z 10-ciokrotną ilością pyłku cynkowego i mieszaninę ogrzewa w prądzie wodoru, albo też w zamkniętych rurach. W pierwszym razie wytwarzający się węglowodór najczęściej ulega przedestylowaniu do zimniejszych części rury i dlatego stosunkowo łatwo może być wyosobnionym, w drugim razie należy go wytrawiać zapomocą odpowiednich rozpuszczalników. Metoda ta ma zastosowanie głównie w tych przypadkach, gdy badane ciało składa się tylko z wodoru, węgla i tlenu, a zarzuca się jej zasadniczą wadę, że wymagając działania wysokich temperatur może prowadzić do międzycząsteczkowych przekształceń, kondensacyj i polimeryzacyj, których następstwem może być wytworzenie się ciała, które znajduje się tylko w dalekim

stopniu pokrewieństwa z ciałem badanem. Fakt np., że chlorofil (barwik liści) daje przy destylacyi z cynkiem pyrrol, względnie jego pochodne, nie mógł jeszcze być uważany za dowód, że ważne to ciało jest pochodną pyrrolu, gdyż znamy związki zawierające azot z łańcuchami węglowymi otwartymi, które pod wpływem wyższych temperatur wytwarzają pyrrol.

Inna metoda redukcyjna, która również często ma zastosowanie, polega na ogrzewaniu badanego ciała z stężonym roztworem jodowodoru, szczególnie w obecności fosforu czerwonego. Jodowodór z łatwością ulega w wyższych temperaturach dyssocyacyi na jod i wodór, a ostatni w stanie wydzielenia wykonywa odtlenienie szczególnie energicznie. W ostatnich czasach stosuje się także z wielkiem powodzeniem modyfikacyę powyższej metody, polegającą na ogrzewaniu ciał z jodowodorem i jodkiem fosfonowym. Obok tych istnieje jeszcze cały szereg innych metod redukcyjnych, które również oddają wielkie usługi i stosowanie których w wielu przypadkach zależy w wielkiej mierze od szczególnych właściwości ciał badanych, właściwości tak różnorodnych, że o pewnym usystemizowaniu zjawisk redukcyjnych na podstawie natury użytego odczynnika mowy być nie może. Podkreślić tylko możemy fakt, że stosowanie tak prostej reakcyi chemicznej, jaką jest redukcya, dała nam może więcej pozytywnych danych odnoszących się do budowy nawet bardzo skomplikowanych ciał, niż jakakolwiek inna, o czem przekonają późniejsze rozdziały części drugiej niniejszej pracy.

Nie mniej ważne wskazówki daje nam, w stosownem stadyum badań konstytucyi, utlenianie. Aczkolwiek odczynniki utleniające w wielu przypadkach powodują daleko idący rozkład cząsteczki badanego ciała, to jednak studyum tych produktów utlenienia, poznanie ich konstytucyi, daje nam pojęcie dokładne o ciele, które takie a nie inne produkty metamorfozy wstecznej pod wpływem utleniania dać było w stanie. O roli utleniania w badaniach

konstytucyjnych również informują przykłady konkretne części drugiej.

Obok tych dwu ogólnych, rozporządzamy, jak wspomniano, całym szeregiem reakcyj t. zw. grupowych, które dają nam możność wykrycia w danej cząsteczce niektórych układów atomowych, szczególnie często spotykanych. Uwzględnimy głównie tylko kombinacye tych pierwiastków, które najczęściej w ciałach organicznych się spotyka, a więc węgla, tlenu, wodoru i azotu. Grupy atomowe, zawierające inne jeszcze pierwiastki, naogół zachowują się analogicznie do podobnie zbudowanych, zawierających wspomniane cztery pierwiastki zasadnicze.

Pierwsze trzy (C, O, H) spotyka się najczęściej w układach następujących: $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH$ grupa alkoholowa lub fenolowa, $\overset{|}{\underset{|}{C}}=O$ grupa karbonilowa lub ketonowa, która staje się aldehydową $-\underset{\underset{H}{|}}{C}=O$, jeżeli trzecia wartościowość węgla zostanie nasyconą przez atom wodoru, grupa karboksylowa lub karbonowa $-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=O$.

Dla każdej z tych grup istnieją pewne diagnostyczne reakcye ogólne, natury ilościowej i jakościowej, które tylko rzadko zawodzą. Mogą one istnieć jednak także w stanie zamaskowanym, np. grupa karboksylowa i alkoholowa pod postacią eterowej grupy albo estrowej, a wtedy zabiegi, mające na celu zniesienie przyczyny tego zamaskowania, jednocześnie stwierdziają obecność owych grup zasadniczych.

Węgiel w kombinacyi z azotem spotykamy w układach azowych $\equiv C-N:N-C\equiv$, w cyankach $-C\equiv N$ i izocyankach $-N\equiv C$, w aminach trzeciorzędowych

$$-C-N\begin{smallmatrix}\diagup C\\ -C\\ \diagdown C\end{smallmatrix}$$ i ich pochodnych, a w kombinacyi z azotem i wodorem w układach aminowych $-C-NH_2$, hydrazowych $-C-NH-NH-C$ i t. d. Podobnie rozróżniamy kombinacye węgla azotu i tlenu jednocześnie, np. w grupie oksimowej $-C:N-OH$ etc. Reakcye owe grupowe umożliwiają nam zresztą diagnozę nietylko omawianych grup specyficznych, ale dają nam też często pojęcie o sposobie łączenia się tych jednostek wartościowości węgla, które nie są użyte do koordynacyi atomu węgla z owymi grupami. Alkohole np. pierwszorzędowe odróżniają się przez pewne odczyny od trzeciorzędowych t. j., że zachowanie się badanego ciała, w którem pewien odczynnik stwierdził obecność grupy hydroksylowej, względem innego jeszcze odczynnika rozstrzyga, czy dwie wartościowości węgła układu $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH$ są nasycone przez wodór lub wartościowości innych atomów węgla. Znaczenie więc odczynników grupowych jest w rzeczywistości szersze, niż im wyżej nadaliśmy, co oczywiście dla celów badania konstytucyi całej cząsteczki ma wartość bardzo wielką.

Reakcye grup hydroksylowych.

Wykrycie grup hydroksylowych odgrywa przy oznaczaniu konstytucyi ciał organicznych niezmiernie ważną rolę. Omówimy naprzód metody ogólne, które służyć mogą do stwierdzenia grupy OH bez względu na naturę rdzenia, do którego jest przyczepioną, lecz uwzględniając na razie tylko ciała niezawierające azotu. Metody najczęściej do celu prowadzące są acetylowanie, benzoilowanie, wy-

twarzanie eterów, wytwarzanie karbamatów i eterów fenilo-karbaminowego kwasu.

Acetylowanie

jest zapewne najczęściej stosowaną metodą wykrywania obecności grupy hydroksylowej. Wykonywa się ją w różnych warunkach. Sposób najstarszy, dziś także jeszcze często stosowany, polega na traktowaniu badanego ciała chlorkiem acetylu. Reakcya pomiędzy wodorem grupy hydroksylowej a chlorem odczynnika

$$— R — OH + Cl . CO\,CH_3 = R — O — CO\,CH_3 + HCl$$

odbywa się niekiedy w temperaturze zwykłej, najczęściej wymaga jednak temperatury wrzenia chlorku acetylu. Ogrzewanie w tym razie trwać musi tak długo, jak ulega wydzieleniu chlorowodór. W razie konieczności użycia rozpuszczalnika, ostatni oczywiście musi być całkiem obojętnym względem odczynnika; najczęściej stosowanym jest benzol albo kwas octowy. W wielu razach reakcya odbywa się zbyt powolnie albo wogóle nie zachodzi, ułatwia się ją wtedy przez dodanie chlorku cynkowego, albo, w wyjątkowych razach (przy acetylowaniu celulozy), octanu magnezowego lub cynkowego. Największą wadą tej metody jest okoliczność, że wydzielający się chlorowodór nader często powoduje reakcye uboczne, albo uniemożliwia ilościowy przebieg esteryfikacyi. Starano się przeto wydzielający się w czasie reakcyi chlorowodór natychmiast paraliżować. W celu tym dodaje się węglanu potasowego albo pirydyny. Pierwszą metodę zalecił Claisen[1]): do roztworu substancyi badanej w eterze lub benzolu, dodaje się suchego węglanu potasowego w takiej ilości, aby mogła odbyć się reakcya w myśl równania:

$$R — OH + Cl . CO\,CH_3 + K_2CO_3 = R — O . CO\,CH_3 + \\ + KCl + KHCO_3 .$$

---

[1]) Ber. 27, 3182 (1894).

Dodatek pirydyny zalecił Denninger[1]). Badany związek rozpuszcza się w 5—10-krotnej ilości pirydyny, roztwór ochładza i dodaje stopniowo chlorku acetylu. Zwykle ma miejsce zaczerwienienie się płynu i następnie wydzielenie chlorowodorku pirydyny. Po kilkogodzinnem staniu wlewa się otrzymaną mieszaninę do dobrze chłodzonego rozcieńczonego kwasu siarkowego, przyczem pirydyna ulega rozpuszczeniu, a utworzony acetylowy związek wydziela się jako ciało najczęściej w wodzie nierozpuszczalne.

Nierównie wygodniejsze jest acetylowanie zapomocą bezwodnika octowego. Niekiedy wystarcza ogrzewanie badanego ciała z bezwodnikiem octowym do wrzenia, przyczem ilość ostatniego wynosi zwykle 5—10-krotną ilość tamtego. Zwykle jednak konieczna jest obecność octanu sodowego, chlorku cynkowego lub kwasu siarkowego albo chlorowodorowego. Octan sodowy stopiony był stosowany po raz pierwszy przez Liebermanna i Hörmanna[2]). Postępuje się tak, że równe ilości badanego ciała i octanu gotuje się z 3—4-krotną ilością bezwodnika octowego przez pewien czas w naczyniu z chłodnicą zwrotną. Niekiedy wymagana jest temperatura wyższa, w tych razach operuje się w zatopionych rurach. O roli octanu sodowego nie jesteśmy jeszcze dokładnie poinformowani, według Liebermanna jest rzeczą prawdopodobną, że naprzód powstaje sól sodowa badanego ciała, dzięki podstawieniu wodoru grupy hydroksylowej przez metal, która reaguje z bezwodnikiem energiczniej, niż ciało wolne. Metoda Liebermanna i Hörmanna tylko rzadko zawodzi i zwykle powoduje acetylowanie wszystkich grup hydroksylowych obecnych w badanem ciele. Zamiast octanu sodowego można też użyć niekiedy z dobrym skutkiem chlorku cynkowego[3]), obezwodnio-

---

[1]) Ber. 28, 1322 (1895).

[2]) Ber. 11, 1619 (1878).

[3]) Franchimont Ber. 12, 2058 (1879).

nego. Metodę tę stosowano niejednokrotnie przy acetylowaniu pochodnych węglowodanów i stwierdzono, że prowadzi ona w tych razach do izomerów związków acetylowych, otrzymanych metodą Liebermanna. Niekiedy prowadzi ona też do produktów chlorowanych. W ostatnich czasach zachwalają metodę acetylowania mieszaniną bezwodnika octowego i chlorku acetylu, jak również bezwodnika octowego i kilku kropel kwasu chlorowodorowego albo kwasu siarkowego. Ostatnia modyfikacya w istocie w wielu przypadkach oddaje bardzo dobre usługi, często wystarcza traktowanie mieszaniny badanego ciała bezwodnikiem octowym i kilku kroplami stężonego kw. siarkowego. Temperatura mieszaniny natychmiast się wzmaga i dochodzi do punktu wrzenia bezwodnika octowego, podczas czego acetylowanie odbywa się ilościowo. Zamiast kwasu siarkowego Lederer zaleca stosowanie kwasów sulfonowych fenolu lub naftolu.

W wyjątkowych przypadkach acetylowanie odbywa się szczególnie łatwo przez gotowanie danego związku z kwasem octowym w obecności octanu sodowego. Zamiast kwasu octowego Pawlewski zaleca stosowanie kwasu tiooctowego, który z nadzwyczajną łatwością powoduje acetylowanie, szczególnie grup aminowych o czem będzie jeszcze mowa.

Że zamiast chlorku acetylu, stosować można chlorki kwasowe innych kwasów tłuszczowych, jak chlorek chloroacetylu, że zamiast chlorowych pochodnych można użyć pochodnych bromu, to się samo przez się rozumie.

Wogóle, przynajmniej jedna z przytoczonych metod niemal zawsze doprowadzi do celu. Przypadki niemożliwości uskutecznienia acetylowania grupy hydroksylowej są nader rzadkie. Co się tyczy wyosobnienia produktów acetylowania, to przedewszystkiem należy rozłożyć użyty chlorek acetylu albo bezwodnik octowy alkoholem, po oddestylowaniu utworzonego octanu etylowego lub metylowego przemyć pozostałość wodą, i krystalizować z od-

powiedniego rozpuszczalnika. Najlepsze usługi oddaje zwykle kwas octowy, benzol i eter octowy.

Benzoilowanie

uskutecznia się podobnie jak acetylowanie, albo zapomocą chlorku kwasowego albo bezwodnika. Chlorek benzoilu reaguje z grupami hydroksylowemi względnie trudno; reakcya wymaga dłuższego czasu i temperatury wysokiej (180°). Ogrzewanie w rurach zamkniętych, pod ciśnieniem, rzadko daje zadawalniające rezultaty. Wogóle mówiąc metoda powyższa »kwasowego« benzoilowania rzadko tylko ma zastosowanie, gdyż nie jest gładką i powstające pochodne benzoilowe są zanieczyszczone w znacznym stopniu różnymi produktami rozkładu.

Znacznie częściej stosuje się benzoilowanie chlorkiem benzoilu w obecności czynników usuwających chlorowodór, wytwarzający się podczas benzoilowania. Takim jest przedewszystkiem wodzian potasowy lub sodowy, zastosowany po raz pierwszy przez Lossena[1]). Metoda ta została dokładniej opracowaną przez Baumanna[2]), Schottena i Skraupa[3]).

Ostatni zaleca, aby dobierać ilość odczynnika w ten sposób, ażeby na jedną grupę hydroksylową badanego ciała, przypadało 7 cząsteczek wodzianu sodowego i 5 cząsteczek chlorku benzoilowego. Wodzian sodowy stosuje się w 10% roztworze wodnym, chlorek benzoilowy dodaje na raz i kłóci w ciągu 10—15 minut, jednocześnie mieszaninę miernie chłodząc. Związki benzoilowe wydzielają się najczęściej w kształcie gęstych olejów, które niebawem zestalają się i mogą być krystalizowane z odpowiednich rozpuszczalników. Otrzymany produkt jest niejednokrotnie zanieczyszczony przez chlorek benzoilowy, usunięcie któ-

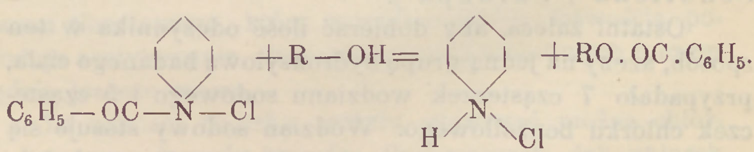
---

[1]) Ann. **161**, 348 (1872).
[2]) Ber. **19**, 3218 (1886).
[3]) M. **10**, 390 (1891).

rego nawet przez dłuższe traktowanie wodzianem sodowym nie zawsze się udaje. W tych razach zaleca się produkt reakcyi wyciągnąć eterem, ostatni odpędzić, a pozostałość traktować alkoholem, który spowoduje rozkład chlorku benzoilu. Roztwór alkoholowy zadaje się wreszcie wodą i wydzielony benzoilowy związek krystalizuje.

Metoda powyższa nie zawsze prowadzi do benzoilowania wszystkich grup hydroksylowych, obecnych w danym związku, zauważono przytem, że wyższa koncentracya wodzianu sodowego powoduje benzoilowanie większej ilości grup hydroksylowych, niż stężenie mniejsze.

Benzoilowanie można też wykonać w warunkach analogicznych[1]) do tych, które stosował Claisen przy acetylowaniu, mianowicie ogrzewając roztwór eterowy albo benzolowy badanego związku z chlorkiem benzoilu w obecności suchego węglanu potasowego, albo alkoholanu sodu. Wreszcie, można używać także chlorku benzoilu w obecności pirydyny, albo chinoliny[2]). Zasady te działają prawdopodobnie w ten sposób, że naprzód tworzą z chlorkiem benzoilu ciała addytywne, które z grupą hydroksylową reagują dalej w następujący sposób:



Dodatnią stronę tej metody stanowi okoliczność, że reakcya odbywa się najczęściej bez doprowadzania ciepła z zewnątrz, ujemną zaś, że w związkach wielohydroksylowych nie wszystkie grupy OH ulegają benzoilowaniu.

W niektórych przypadkach lepsze rezultaty niż metody powyższe daje metoda benzoilowania zapomocą bezwodnika benzoesowego. Według najstarszego przepisu[3])

---

[1]) Claisen Ber. **27**, 3183 (1894).

[2]) Porównaj. Ber. **19**, 75 (1886). Claisen, Ann. **291**, 106 (1896).

[3]) Liebermann, Ann. **169**, 237 (1873).

ogrzewa się badane ciało z bezwodnikiem benzoesowym w naczyniu otwartym do 150°. W nowszych czasach stosuje się zwykle ogrzewanie z 5·0 częściami bezwodnika i 0·5 części suchego benzoesanu sodowego [1]).

Nie potrzeba dodawać, że podobnie jak chlorek benzoilowy można stosować też chlorki innych kwasów aromatycznych, np. kw. bromobenzoesowego, nitrobenzoesowego i t. d., z którymi niejednokrotnie otrzymano bardzo dobrze krystalizujące się estry. Stosuje się je najczęściej według metody Baumanna i Schottena. Takie same zastosowanie znalazły także chlorki niektórych kwasów sulfonowych, jak benzolosulfonowego i p-toluolosulfonowego

$$C_6H_5 . SO_2 - Cl \quad i \quad CH_3 . C_6H_4 - SO_2Cl.$$

Metodę tę oznaczania grup hydroksylowych wprowadził Hinsberg [2]). Związki otrzymane tą metodą odznaczają się zazwyczaj nadzwyczajną łatwością krystalizacyi, a ujemną własność stanowi wielka ich trwałość, uniemożliwiająca często regeneracyę hydroksylowego połączenia.

Oznaczanie grup hydroksylowych przez przemianę badanych ciał w karbamaty

przedstawia metodę w zasadzie analogiczną do poprzednio opisanych. Zwrócił na nią uwagę po raz pierwszy Gattermann [3]). Metoda ta polega na reakcyi następującej:

$$\underset{\text{chlorek mocznika}}{NH_2 . CO . Cl} + R . OH = HCl + \underset{\text{karbamat}}{NH_2COOR}.$$

---

[1]) Patrz np. M. **15**, 327 (1894).
[2]) Ber. **23**, 2962 (1890).
[3]) Ann. **244**, 38 (1888).

Wykonywanie jej w praktyce polega na ogrzewaniu równocząsteczkowych ilości badanego ciała i chlorku mocznika w eterowym roztworze. Nierzadko reakcya odbywa się w temperaturze zwykłej. Ujemną stronę metody stanowi fakt, że przy użyciu nadmiaru chlorku mocznika łatwo powstają estry kwasu allofanowego:

$$NH_2 . CO NH CO OR.$$

Alkilowanie i arylowanie.

Metoda oznaczania grup hydroksylowych zapomocą alkilowania, tj. podstawienia wodoru hydroksylowego przez alkil i arylowania, tj. podstawienia przez aryl (rodnik aromatyczny) przedewszystkiem ma wartość dla hydroksylów fenolowych. Najstarsza metoda prowadząca do celu polega na ogrzewaniu metalowego połączenia badanego fenolu z jodkami lub bromkami alkilów. Z pomiędzy stosowanych metali największe zastosowanie mają jednowartościowe jak sód, potas i srebro, choć i wielowartościowe np. ołów niekiedy są używane. Czystsze produkty otrzymuje się, stosując jednocześnie jakikolwiek obojętny rozpuszczalnik np. wodę lub alkohol. Wyosobnianie alkilowanego produktu uskutecznia się przez przemycie produktu reakcyi roztworem wodzianu sodowego, mającego na celu usunięcie nieprzeobrażonego fenolu. Pozostający w stanie nierozpuszczonym produkt alkilacyi poddaje się następnie krystalizacyi. Metoda ta najczęściej prowadzi do rezultatu dodatniego, wyjątkowo tylko grupy hydroksylowe opierają się alkilowaniu nawet w temperaturach wysokich i pod ciśnieniem (w rurach zatopionych), mianowicie wtedy, gdy grupa hydroksylowa znajduje się w ortopozycyi względem grupy karbonilowej.

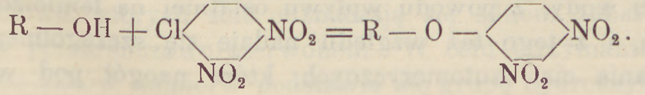
Bardzo często używa się chlorku benzylu $C_6H_5.CH_2Cl$ jako środka alkilacyi; reakcya tutaj odbywa się zazwyczaj już w temperaturach wrzenia alkoholu w naczyniach otwar-

tych (z chłodnicą zwrotną), podczas gdy alkilowanie jodkiem metylu albo etylu i t. d. wymaga często temperatur wysokich, zniewalających do ogrzewania w rurach zatopionych. W celu benzylowania ogrzewa się badane ciało z obliczoną ilością alkoholanu sodowego i chlorku benzylu. Postęp reakcyi uwidacznia się przez wydzielenie soli kuchennej. Z chwilą zniknięcia zapachu chlorku benzylowego odpędza się część alkoholu i pozostałość wlewa do wody. Wydzielony eter poddaje się wreszcie krystalizacyi. Obok powyższej metody alkilowania stosuje się w ostatnich czasach z powodzeniem siarczan dwumetylu[1]. Roztwór alkaliczny hydroksylowego związku kłóci się z obliczoną ilością siarczanu dwumetylu, przyczem produkt alkilacyi wydziela się w stanie nierozpuszczalnym. Reakcya odbywa się według równania:

$$R.OH + SO_2\begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \end{cases} = R.O.CH_3 + SO_2\begin{cases} OH \\ OCH_3 \end{cases}.$$

Najnowsza metoda alkilowania polega na działaniu dwuazometanu, stosuje się ją głównie do esteryfikacyi grup karbonowych, aczkolwiek oddać może dobre usługi przy metylowaniu grup hydroksylowych. O metodzie tej mówimy obszerniej w rozdziale o esteryfikacyi grup karboksylowych.

Do tej samej kategoryi reakcyj zaliczyć można reakcyę pomiędzy wodorem grup hydroksylowych i chlorem chloro-dwunitrobenzolu i chlorku pikrylu. Dzięki obecności dwu grup nitrowych, chlor w pierwszym przypadku otrzymuje nadzwyczajnie wielką energię łączenia się i z łatwością występuje z wodorem hydroksylowym jako chlorowodór:



[1]) Ullmann i Werner, Ber. 33, 2474 (1900).

Powstające dwunitro-fenilowe etery odznaczają się zawyczaj łatwością krystalizowania się, lecz tylko z trudem ulegają zmydleniu. Reakcya odbywa się najłatwiej w alkoholowym roztworze wodzianu potasowego, przyczem ostatni stosować należy w ilościach obliczonych według przypuszczalnego wzoru stechiometrycznego.

Oznaczenie grup hydroksylowych zapomocą feniloizocyanianu,

zastosowane po raz pierwszy przez Hofmanna[1]), a później stosowane przez wielu badaczy, szczególniej zaś przez H. Goldschmidta w badaniu ciał tautomerycznych, opiera się na tem, że ciała hydroksylowe łącząc się z feniloizocyanianem dają estry kwasu fenilokarbaminowego:

$$R . OH + CO . N . C_6 H_5 = RO . CO . NH . C_6 H_5 .$$

Reakcya powyższa odbywa się często w temperaturze zwykłej, spontanicznie, przy zmieszaniu ekwicząsteczkowych ilości obu ciał, niekiedy wymagane jest silniejsze ogrzewanie na kąpieli piaskowej, albo ogrzewanie pod ciśnieniem w rurach zatopionych w obecności rozpuszczalnika, szczególniej benzolu. Dłuższe ogrzewanie sprawę komplikuje o tyle, że część feniloizocyanianu przeobraża się w dwufenilomocznik ($+ CO_2$), oddzielenie którego od estrów fenilokarbaminowych nie przedstawia jednak większych trudności, wobec małej rozpuszczalności dwufenilomocznika w benzolu, eterze naftowym, alkoholu lub eterze octowym.

Odczynnik ten może być stosowany tylko w nieobecności wody, z powodu wpływu ostatniej na feniloizocyanian, i z tego też względu nadaje się szczególniej do badania ciał tautomerycznych, które naogół pod wpły-

[1]) Ann. 74, 3 (1850).

wem wody ulegają międzycząsteczkowym przekształceniom.

Metody powyżej opisane do oznaczenia względnie wykrycia obecności grup hydroksylowych zazwyczaj wystarczają do osiągnięcia celu. W razach, gdy na zasadzie ogólnego zachowania się ciała badanego, rozpuszczalności np. w alkaliach (wodorotlenkach), można już przypuścić obecność grup OH, a którykolwiek z podanych odczynników pomimo to nie daje reakcyi, należy koniecznie stosować inny, aż cel zostanie osiągnięty. Jeżeli wykrycie w ten sposób grupy hydroksylowej jednak się nie udaje, w takim razie możemy mieć do czynienia z grupami hydroksylowemi, które ze względu na konstytucyę cząsteczki tracą poniekąd specyficzny swój charakter. Chcemy przez to tylko powiedzieć, że wynik odjemny eksperymentu zawsze ma wartość dowodną znacznie mniejszą, niż wynik dodatni.

Obok odczynników ogólnych na grupy hydroksylowe znamy także szereg reakcyj specyalnych, które pozwalają rozróżniać charakter tej grupy, a więc rozstrzygnąć, czy należy ona do układu alkoholi pierwszorzędowych, drugorzędowych etc., czy jest hydroksylem t. zw. alifatycznym (alkoholowym), czy też aromatycznym, fenolowym.

Reakcye ciał, zawierających układ $CH_2 . OH$.
(Alkohole pierwszorzędowe).

Alkohole pierwszorzędowe najlepiej się charakteryzują zapomocą t. zw. nitrolowej reakcyi, odkrytej przez Wiktora Meyera, która opiera się na przemianie alifatycznych nitro-związków pod wpływem kwasu azotawego w kwasy nitrolowe, których sole odznaczają się silnem zabarwieniem pomarańczowo-czerwonem. W celu otrzymania nitro-związków najpierw podstawia się grupę hydroksylową przez jod, działaniem jodu i fosforu czerwonego. Otrzymany jodek miesza się z nadmiarem azotynu srebrowego, zmie-

szanego z piaskiem i destyluje. Przekrop, zawierający nitrozwiązek, utworzony według równania:

$$R - CH_2 . I + AgNO_2 = R . CH_2 . NO_2 + AgI,$$

miesza się z stężonym roztworem azotynu potasowego i wodzianu potasowego, a następnie ostrożnie zakwasza kwasem siarkowym. W myśl równania:

$$R . CH_2 . NO_2 + HNO_2 = R . C : NOH . NO_2 + H_2O$$

wytwarza się kwas nitrolowy, którego sól jest zabarwiona na pomarańczowo lub czerwono.

Reakcya powyższa daje dodatnie rezultaty nawet z alkoholami pierwszorzędowymi o bardzo wysokim ciężarze cząsteczkowym, zawodzi natomiast w przypadku alkoholi aromatycznych, t. j. gdy w układzie $R . CH_2 . OH$, R jest arylem.

Inna reakcya diagnostyczna opiera się na łatwej przemianie układu $CH_2 . OH$ w grupę karboksylową pod wpływem wapna sodowego:

$$R . CH_2 . OH + NaOH = R . COONa + 2H_2 .$$

Metodę tę zawdzięczamy Hellowi[1]), który opracował także sposób spożytkowania jej do oznaczenia masy molekularnej badanego alkoholu na zasadzie ilościowego oznaczenia wydzielonego wodoru. Na uwadze przytem trzeba mieć, że reakcya:

$$R . COONa + NaOH = RH + CO_3Na_2$$

odbywa się w temperaturze tylko nieznacznie wyższej od powodującej rozkład pierwszy, że więc przed oznaczeniem wodoru, należy się upewnić o nieobecności węglowodorów. Metoda Hella daje dobre rezultaty szczególnie w przypadku alkoholi o cząsteczkowej masie wielkiej.

---

[1]) Ann. 223, 269, 274, 295 (1884). Porównaj także Schwalb, Ann. 235, 106 (1886). Mangold, Ch. Ztg. 16, Nr. 46 (1891).

Metoda proponowana przez Stephana[1]), wypróbowaną została wszechstronnie tylko w grupie terpenowej. Polega ona na fakcie, że pierwszorzędowe alkohole, ogrzewane w obecności rozpuszczalnika z bezwodnikiem ftalowym przemieniają się ilościowo w kwaśne estry, podczas gdy drugorzędowe w analogicznych warunkach dają estry tylko w nieznacznej ilości, a trzeciorzędowe wogóle nie wchodzą w reakcyę. Praktyczne wykonanie tej próby jest następujące. Badany alkohol gotuje się w ciągu godziny z mniejwięcej taką samą ilością (na objętość) benzolu i podwójną ilością (na wagę) sproszkowanego bezwodnika ftalowego, płyn przesącza i przesącz wykłóca roztworem węglanu sodowego. Otrzymany roztwór wytrawia się eterem, eter odparowywa, a pozostałość zmydla działaniem wodzianu potasowego i wreszcie destyluje w parze wodnej zregenerowany alkohol.

Wreszcie wspomnieć należy o tem, że tylko alkohole pierwszorzędowe dają z kw. siarkowym, kw. alkilosiarkowe.

Reakcye alkoholi drugorzędowych.

Reakcya nitrolowa, wykonana według W. Meyera (porównaj alkohole pierwszorzędowe), daje zabarwienie zielono-błękitne lub ciemno-błękitne[2]). Zawodzi ona w przypadku alkoholi o wysokim ciężarze cząsteczkowym.

Pod wpływem środków utleniających alkohole drugorzędowe przemieniają się w ketony o tej samej ilości atomów węgla, z kwasem zaś siarkowym nie wytwarzają estrów alkilowych kwasu siarkowego.

Reakcye alkoholi trzeciorzędowych.

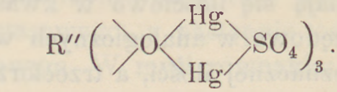
Reakcya nitrolowa daje wynik ujemny, podobnie też z bezwodnikiem ftalowym i kwasem siarkowym.

---

[1]) J. pr. Ch. (2) 60, 248 (1899).

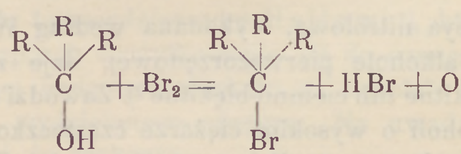
[2]) Porównaj także rozdział o nitrozwiązkach.

Reakcya D e n i g è s a [1]) opiera się na fakcie, że alkohole trzeciorzędowe przemieniają się łatwo w węglowodory nienasycone, które to ostatnie tworzą charakterystyczne połączenia z siarczanem rtęciowym, ogólnego wzoru:



Odczynnik D e n i g è s a otrzymuje się przez traktowanie 50 gr. tlenku rtęciowego, 100 cm³ kw. siarkowego stężonego i 1000 cm³ wody. Kilka kropel badanego alkoholu ogrzewa się przez 2—3 minuty z kilkoma cm³ powyższego roztworu rtęciowej soli. Jeżeli badany alkohol jest trzeciorzędowym, w takim razie niebawem otrzyma się osad żółty lub czerwony. Reakcyi tej oczywiście nie dadzą alkohole trzeciorzędowe, które nie przemieniają się w węglowodory nienasycone, jak np. trójfenilokarbinol.

Bardzo wygodną w wykonaniu jest próba H e l l a i U r e c h a [2]). Alkohole trzeciorzędowe dają mianowicie z bromem pochodną bromowaną węglowodoru, bromowodór i tlen:



i jeżeli próbę tę wykona się w obecności czystego siarczku węglowego, wtedy wydzielony tlen wytworzy kwas siarkowy, z obecności którego można więc sądzić o naturze badanego alkoholu. Alkohole drugo i pierwszorzędowe również dają tę samą reakcyę, ale przemiana powyższa odbywa się w tych razach tylko w minimalnym stopniu.

Pod wpływem środków utleniających alkohole trze-

---

[1]) C. r. **126**, 1277 (1898).
[2]) Ber. **15**, 1249 (1882).

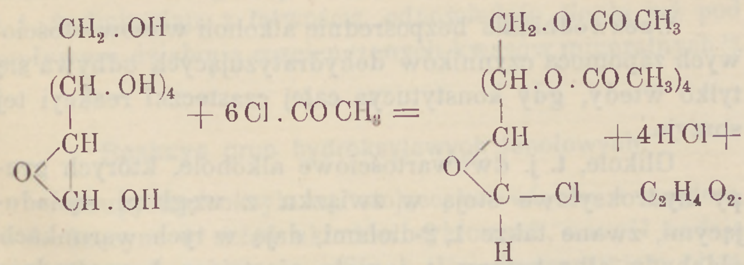
ciorzędowe albo się nie zmieniają, albo też dają produkty utlenienia o mniejszej ilości atomów węgla.

Alkohole wielowartościowe.

Obecność dwu lub kilku grup hydroksylowych, alkoholowych, w cząsteczce związku organicznego ma pewien wpływ charakterystyczny na przebieg zwykłych reakcyj hydroksylowych. Alkilowanie, podobnie jak i acylowanie zapomocą bezwodników kwasowych prowadzi do substytucyi wszystkich wodorów hydroksylowych. Podobnie też działa pięciochlorek fosforu, t. j. powoduje substytucyę wszystkich hydroksylów przez atomy chloru. Działanie zaś chlorków kwasowych ma inny rezultat, mianowicie jedna grupa hydroksylowa zazwyczaj ulega podstawieniu przez atom chloru, a pozostałe zachowują się normalnie, t. j. podstawiają wodory przez rodniki kwasowe. Glikol np. reaguje w myśl równania:

$$\begin{array}{l} CH_2 . OH \\ | \\ CH_2 . OH \end{array} + 2\,Cl . CO\,CH_3 = \begin{array}{l} CH_2 . Cl \\ | \\ CH_2 - O - CO\,CH_3 \end{array} + H\,Cl + C_2H_4O_2;$$

podobnie zachowuje się glukoza:



Otrzymane ciała noszą nazwę chlorowcohydrynów:

$$\begin{array}{l} CH_2 . OH \\ | \\ CH_2 . Cl \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2 . Cl \\ | \\ CH_2 . O - CO\,CH_3 \end{array}$$

etylenochlorhydryn etylenoacetochlorhydryn.

Pod wpływem środków utleniających, alkohole wielowartościowe dają cały szereg produktów, stosownie do energii zastosowanych utleniaczy. Glikol np. zwykły daje aldehyd glikolilowy, kw. glikolowy i glioksylowy i wreszcie kwas szczawiowy.

Wspomniane chlorowcohydryny pod wpływem alkalij łatwo przemieniają się z t. zw. alkilenotlenki, które regenerują z łatwością chlorowcohydryny, chciwie się łącząc z chlorowcowodorami:

$$\begin{array}{l} CH_2 . OH \\ | \\ CH_2 . Cl \end{array} + KOH = \begin{array}{l} CH_2 \diagdown \\ | \qquad\; >O \\ CH_2 \diagup \end{array} + KCl + H_2O.$$

Pod wpływem wodoru in statu nascendi alkilenotlenki przemieniają się w alkohole jednowartościowe np.:

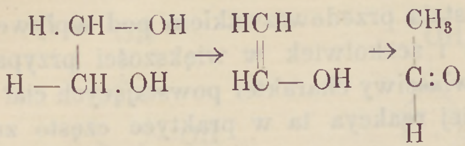
$$\begin{array}{l} CH_3 . CH \diagdown \\ \qquad\;\; | \qquad >O \\ \qquad CH_2 \diagup \end{array} + 2H = \begin{array}{l} CH_3 - CH . OH \\ \qquad\quad\; | \\ \qquad\quad CH_3 \end{array}$$

a pod wpływem amoniaku wytwarzają się aminoalkohole:

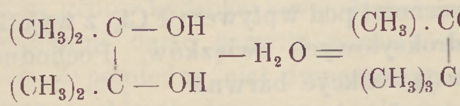
$$\begin{array}{l} CH_2 \diagdown \\ | \qquad\; >O \\ CH_2 \diagup \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ NH_2 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 - OH \\ | \\ CH_2 - NH_2 \end{array}$$

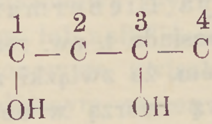
Obezwodnianie bezpośrednie alkoholi wielowartościowych zapomocą czynników dehydratyzujących odbywa się tylko wtedy, gdy konstytucya całej cząsteczki reakcyi tej sprzyja.

Glikole, t. j. dwuwartościowe alkohole, których grupy hydroksylowe stoją w związku z węglami sąsiadującymi, zwane także 1, 2-diolami, dają w tych warunkach aldehydy albo ketony, t. j. ciała niestojące bezpośrednio w konstytucyjnym z nimi związku. Reakcye te tłumaczą przyjmując, że glikole przemieniają się pod wpływem środków dehydratyzujących naprzód w alkohole węglowodorów nienasyconych, które z kolei, dzięki przekształceniu międzycząsteczkowemu, dają aldehydy, np.:



Szczególnie interesujące są odpowiednie przemiany alkoholi dwuwartościowych, zawierających dwie trzeciorzędowe grupy hydroksylowe t. zw. pinakony. Powstają tutaj z łatwością ketony (działanie kwasów rozcieńczonych mineralnych wystarcza), zwane pinakolinami:



1, 3 diole, ogólnego wzoru  dają ketony i aldehydy, albo też tlenki alkilenowe, stosownie do konstytucyi cząsteczki. Jeżeli węgiel 2 jest w związku z wodorem, wtedy powstaje aldehyd, jeżeli zaś w tem miejscu wodór jest nieobecny, a natomiast węgiel 4 jest w związku z wodorem, wtedy tworzą się z łatwością 1, 4-tlenki. Jednocześnie mogą wytwarzać się dwutlenki. 1, 4 diole i 1, 5 diole dają z łatwością odpowiednie tlenki już pod wpływem działania rozcieńczonych kwasów mineralnych [1]).

Reakcye grup hydroksylowych fenolowych.

Grupy hydroksylowe, stojące w związku z węglem, wchodzącym w skład układów cyklowych, naogół nadają związkom charakter specyficzny. Przedewszystkiem obecność grup hydroksylowych w tych przypadkach zdradza się całym szeregiem reakcyj barwnych, które posiadają w samej rzeczy wartość diagnostyczną. Zabarwienia po-

---

[1]) Lieben M. 23, 60 (1902). Kondakow J. pr. Ch. 60, 264 (1899).

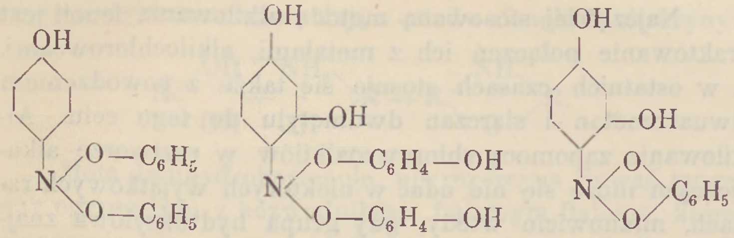
dobne powstają przedewszystkiem pod wpływem chlorku żelazowego i aczkolwiek w większości przypadków nieznany jest właściwy charakter powstających ciał barwnych, tym niemniej reakcya ta w praktyce często znajduje zastosowanie.

Fenol daje z chlorkiem żelazowym zabarwienie fioletowe, które niknie jednak pod wpływem nadmiaru odczynnika, albo alkoholu i kwasów. Podobnie zachowują się jego homologi i pochodne, szeregu orto. Pochodne szeregu meta naogół nie odznaczają się zabarwieniami charakterystycznemi pod wpływem FCl_3, z wyjątkiem dwu- lub wielohydroksylowych związków. Pochodne szeregu para często dają reakcye barwne.

Reakcya Liebermanna. Większą wartość od poprzedniej posiada t. zw. reakcya Liebermanna, polegająca na tem, że związki zawierające grupę hydroksylową fenolową tworzą w obecności środków dehydratyzujących z kwasem azotawym barwiki. Reakcyę wykonywa się w sposób następujący. Kwas siarkowy zadaje się niewielką ilością KNO_2 (5—6%), a otrzymany roztwór nitrozylosiarkowego kw. dodaje się do stężonego wodnego lub siarkowego roztworu (na jedną objętość ostatniego bierze się 4 objętości odczynnika). Wytwarzaniu barwika towarzyszy wydzielanie się ciepła. Barwik można wyosobnić, wlewając kwaśny płyn do wody. Po rozpuszczeniu go w rozwodnionym alkoholu można zabarwić nim jedwab. Zamiast KNO_2 można też stosować azotyn amylowy albo kwas nitrozylosiarkowy. Warunkiem wytwarzania się w powyższy sposób barwika jest, aby wodór stojący w para pozycyi względem grupy hydroksylowej był wolnym. Budowa najprostszych barwików tego szeregu odpowiada[1]) prawdopodobnie wzorom:

---

[1]) Brunner i Chuit. Ber. 21, 249 (1888). Nietzki sądzi, że ciała te stoją w związku z indofenolami.



Reakcya azowa. Fenole w których znajdują się niezajęte miejsca w pozycyi para lub jednej z pozycyj orto względem grupy hydroksylowej, łączą się z dwuazonowymi związkami dając barwiki pomarańczowe, żółte lub czerwone. Z pomiędzy ciał dwuazonowych, najczęściej są używane: chlorek dwuazonowy ksylolu, nitrobenzolu, kwasu benzolosulfonowego lub naftalinosulfonowego. Kombinacyę fenolu z dwuazonowym związkiem wykonywa się przy odczynie alkalicznym w ten sposób, że do alkalicznego roztworu fenolu, ochłodzonego do 0° dodaje się stopniowo roztwór dwuazonowego połączenia.

Eteryfikacya. Fenole są naogół znacznie silniejszymi kwasami, aniżeli alkohole. Fenolany ($C_6H_5.ONa$) są wobec wody znacznie trwalsze, niż alkoholany t.j. nie ulegają tak łatwo zupełnej hydrolizie. Z kwasami mineralnymi nie wytwarzają tak łatwo estrów jak alkohole, natomiast dają pochodne dzięki substytucyi wodorów rdzeniowych przez grupy kwasowe (np. NO_2 lub SO_3H). Estry prawdziwe można jednak otrzymać niekiedy drogą pośrednią. Fenolan potasowy np. ogrzewany w stężonym wodnym roztworze z solą potasową kw. pyrosiarkowego, daje kwas fenolosiarkowy, według równania:

$$K_2S_2O_7 + C_6H_5 . OK = K_2SO_4 + C_6H_5 . O . SO_2 . OK.$$

Alkilowanie fenoli zapomocą działania alkoholi w obecności kwasów udaje się tylko w przypadkach wyjątkowych, i na tej zasadzie można często odróżnić fenol od związku karboksylowego. Do wyjątków należą floroglucyna, α- i β-naftole, p-oksytrójfenilokarbinol i niektóre inne.

Najczęściej stosowaną metodą alkilowania fenoli jest traktowanie połączeń ich z metalami, alkilochlorowcami, a w ostatnich czasach stosuje się także z powodzeniem dwuazometan i siarczan dwumetylu do tego celu. Alkilowanie zapomocą chlorowcoalkilów w roztworze alkalicznym może się nie udać w niektórych wyjątkowych razach, mianowicie wtedy, gdy grupa hydroksylowa znajduje się w sąsiedztwie grupy karbonilowej [1]).

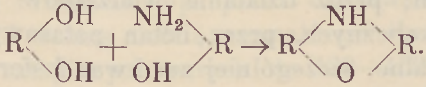
Etery fenolowe zazwyczaj odznaczają się wielką trwałością. Zmydlanie odbywa się przez kwasy lub bezwodny chlorek glinowy w temperaturach wysokich, alkaliom stawia ono jeszcze większy opór.

Związki aromatyczne, zawierające dwie lub kilka grup hydroksylowych, wykazują jeszcze szereg reakcyj charakterystycznych, zależnych od położenia względnego grup hydroksylowych. Orto-dwuhydroksybenzol i homologi np. wytwarzają często z łatwością cyklowe estry z pewnymi chlorkami kwasowymi. Np. $SOCl_2$ daje siarczyny ogólnego wzoru $R\langle{}^{O}_{O}\rangle SO$, trójchlorek fosforu chlorofosfiny $R\langle{}^{O}_{O}\rangle P.Cl$, tlenochlorek fosforu tlenochlorofosfiny $R\langle{}^{O}_{O}\rangle P.OCl$, chlorek karbonilu węglany $R\langle{}^{O}_{O}\rangle CO$, bromek etylenu dać może etery etylenowe $R\langle{}^{O-CH_2}_{O-CH_2}$, ortodwuaminy azyny, względnie hydrazyny, z których przez utlenienie powstają tamte:

$$R\langle{}^{OH}_{OH} + {}^{NH_2}_{NH_2}\rangle R = R\langle{}^{NH}_{NH}\rangle R \rightarrow R\langle{}^{N}_{N}\rangle R$$

[1]) Porównaj Herzig M. **5**, 72 (1884). Schunck i Marchlewski Soc. **65**, 185 (1894). Kostanecki Ber. **26**, 71, 2901 (1893). Perkin Soc. **67**, 995 (1895) — **69**, 801 (1896).

wreszcie ortoaminofenole dają z ortodwufenolami oksazyny:



Meta dwuhydroksyfenole, np. rezorcyna dawać mogą przy ogrzewaniu z bezwodnikiem ftalowym ftaleiny, które odznaczają się własnością fluoryzowania w alkalicznych roztworach. Z dwuazonowymi ciałami reagują w normalnych warunkach tylko meta-dwuhydroksyfenole, reguła nie pozbawiona jednak wyjątków, gdyż np. orto-dwuhydroksypochodne naftalinu mogą również dawać łatwo barwiki azowe. Co się tyczy wreszcie para-związków, to odznaczają się one przedewszystkiem łatwością tracenia dwu atomów wodoru i tworzenia odpowiednich chinonów.

Wielohydroksylowe fenole także odznaczają się rozlicznemi reakcyami charakterystycznemi, które jednak pominąć możemy.

Oznaczenie ilości grup hydroksylowych, zawartych w badanym związku.

Przekonawszy się, że badany związek zawiera grupę lub grupy hydroksylowe, dalszem zadaniem będzie oznaczenie ilości ich. Często elementarna analiza daje w tej sprawie odpowiedź dostatecznie ścisłą tj. wtedy, gdy skład elementarny otrzymanej pochodnej różni się dostatecznie znacznie od składu badanego ciała. Zazwyczaj trzeba jednak dążyć do tego, aby rezultaty analiz elementarnych potwierdzić bezpośredniem oznaczeniem ilości rodnika, którym zastąpiono wodór grupy hydroksylowej.

O z n a c z e n i e   g r u p   a c e t y l o w y c h. Ilość grup acetylowych w produkcie acetylowania badanego związku hydroksylowego oznacza się w ten sposób, że produkt ten poddaje się zmydleniu, a następnie oznacza pośrednio lub bezpośrednio kwas octowy wytworzony. Zmydlenie

może być wykonane przez działanie wody w wysokich temperaturach, przez działanie wodzianów potasowców lub ziem alkalicznych, przez octan potasowy, amoniak, kwasy mineralne, szczególniej zaś kwas fosforowy. Każda z tych metod ma swoje zalety i zastosowanie w poszczególnych przypadkach. Zmydlanie zapomocą wody zaleca się z tego względu, że umożliwia łatwe oznaczenie wytworzonego kwasu octowego przez bezpośrednie miareczkowanie, ale nie zawsze daje wyniki dokładne, z powodu wielkiej odporności niektórych acetylowych pochodnych na działanie wody. Kwas acetylo-salicylowy, t. zw. aspiryna:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO\,OH \\ O\,CO\,CH_3 \end{matrix}\right.$$

zmydla się pod wpływem wody wrzącej nadzwyczajnie łatwo, inne związki jak butenilotrójacetyna $C_4H_7(C_2H_3O_2)_3$ wymagają 30-godzinnego ogrzewania z 40-krotną ilością wody w temp. 160°. Najczęściej stosuje się metodę zmydlenia zapomocą alkalij. Według Benedykta i Ulzera [1]) postępuje się w sposób następujący. 1—2 gr. acetylowego związku ogrzewa się z 25—50 cm³ $^1/_2$ n. roztworu KOH w alkoholu, w naczyniu z chłodnicą zwrotną — w ciągu $^1/_2$—1 godziny. Po dokonaniu zmydlenia zadaje się płyn fenoloftaleiną i miareczkuje $^1/_{10}$ n. kw. solnym. Oznacza się w ten sposób ilość KOH niezużytą przez grupy acetylowe. Zmydlanie zapomocą KOH lub NaOH nie może być niekiedy zastosowane z tego względu, że ciała te powodują nietylko odszczepienie grup acetylowych, ale także rozkład związku hydroksylowego, przytem produkty rozkładowe mogą mieć charakter kwasów. W tych przypadkach stosuje się wodzian baru, wapnia lub magnezu [2]).

---

[1]) M. 8, 41 (1887).

[2]) M. 5, 86 (1884). M. 19, 42 (1898). Ber. 12, 1531 (1879). Ann. 154, 11 (1870).

Zmydlenie zapomocą kwasów mineralnych można uskutecznić rozmaicie, np. przez ogrzewanie badanego związku z określoną ilością normalnego roztworu kwasu solnego w zatopionych rurach do 120—150°, albo przez ogrzewanie na kąpieli wodnej z rozwodnionym kwasem siarkowym (na 75 części stęż. kw. siarkowego, 32 części wody) stosując na 1 gr. acetylowego związku 10 cm³ kw. siarkowego. W obu razach oznacza się ilość utworzonego kw. octowego przez miareczkowanie. Franchimont[1]) zaleca stosowanie w temperaturze zwykłej stężonego kw. siarkowego. Otrzymany roztwór trzyma się w temp. zwykłej w ciągu 24 godzin, następnie rozcieńcza ostrożnie wodą w ten sposób, aby powstał roztwór mniejwięcej 1% (w stosunku do H_2SO_4) i destyluje w parze kw. octowy, który następnie oznacza się przez miareczkowanie.

Zamiast oznaczać kw. octowy pośrednio przez oznaczenie ilości ługu zobojętnionego podczas zmydlenia (patrz metoda Benedykta i Ulzera), często się zaleca oznaczenie bezpośrednie utworzonego kwasu octowego. W tym razie postępuje się jak następuje. Produkt badany zmydla się zapomocą ługu lub wodzianu barowego, zakwasza na zimno kw. fosforowym i przesącza. Przesącz destyluje się następnie tak długo, jak skraplająca się para posiada odczyn kwaśny. Aparat destylacyjny musi być skonstruowany bez udziału korków, a alkalia stosowane do zmydlania nie powinny zawierać ani azotynów ani azotanów, natomiast mogą być zanieczyszczone przez chlorki, albowiem ostatnie nie ulegają rozkładowi pod wpływem kw. fosforowego, z wydzieleniem HCl. Otrzymany przekrop stęża się na kąpieli wodnej po dodaniu nadmiaru wodzianu baru, nadmiar ostatniego usuwa się przez działanie bezwodnika węglowego, a przesącz od wydzielonego $BaCO_3$ odparowywa się do sucha, traktuje wodą wrzącą, przesącza ponownie i wreszcie strąca bar przez kw. siar-

[1]) Ber. 12, 1940 (1879). Porównaj także Wenzel M. 18, 659 (1897).

kowy. Z otrzymanej ilości siarczanu barowego oblicza się zawartość kwasu octowego względnie grup acetylowych.

Oznaczenie grup benzoilowych uskutecznia się według metody R. i H. Meyerów[1]). Badany benzoilowy związek (około 0·5 gr.) zmydla się nadmiarem wodzianu potasu w obecności 30—50 cm^3 alkoholu, następnie zakwasza płyn po ochłodzeniu kwasem fosforowym i mieszaninę poddaje destylacyi w parze wodnej. Ilościowe oddzielenie w ten sposób kwasu benzoesowego wymaga dużo czasu, zwykle trzeba oddestylować około $^2/_3$ objętości płynu. Przekrop zadaje się zmierzoną ilością $^1/_{10}$ n. ługu sodowego (nastawionego czystym kwasem benzoesowym), stęża przez odparowanie na kąpieli wodnej do 100—150 cm^3 i oznacza nadmiar ługu przez miareczkowanie kwasem solnym, (wskaźnik: fenoloftaleina). Metoda ta może mieć oczywiście tylko zastosowanie w tych przypadkach, gdy zmydlenie zapomocą KOH odbywa się ilościowo i gdy obok kw. benzoesowego nie wytwarzają się inne lotne, kwaśne ciała.

Inną metodę, na którą tutaj tylko wskazać możemy, podał G. Pum[2])

Oznaczenie grup metoksylowych i etoksylowych. Elementarna analiza syntetycznie otrzymanych eterów alkilowych zwykle daje dostatecznie ścisłą odpowiedź na pytanie wiele grup alkilowych w istocie zostało wprowadzonych do badanego związku hydroksylowego. Jeżeli pomimo to bezpośrednie oznaczenie grup OC_2H_5 lub OCH_3 jest wskazane albo jeżeli badamy naturalny produkt, w takim razie stosuje się metodę Zeisela, polegającą na tem, że etery tego rodzaju ogrzewane z kwasem jodowodorowym odszczepiają jodek alkilu, ilościowe oznaczenie którego nie robi trudności. Metoda ta jednak nie

---

[1]) Ber. 28, 2965 (1895).
[2]) M. 12, 438 (1891).

daje nam zupełnie pewnej odpowiedzi co do natury alkilu, rozpoznanie którego można uskutecznić zapomocą jednej z następujących metod.

1) Beckmann ogrzewa badany alkiloksy-związek z ekwicząsteczkową ilością izocyanianu fenilu w zamkniętych rurach w temp. 150°, w ciągu kilku godzin i destyluje otrzymany produkt reakcyi w parze wodnej. Przedestylowany olej niebawem krzepnie i przedstawia albo metylo-fenilouretan topiący się w temperaturze 47° albo też etylo-fenilouretan topiący się w temperaturze 51°. Analiza elementarna rozstrzyga, który z tych związków rzeczywiście został utworzony.

2) Feist[1]) stosuje w aparacie Zeisela (patrz niżej) zamiast azotanu srebrowego, alkoholowy rozczyn dwumetyloaniliny, który daje z jodkiem metylu jodek trójmetylofeniloamonu o p. t. 211—212°, a z jodkiem etylu jodek dwumetylo-etylo-feniloamonu o p. t. 124·5—126.

3) Jeżeli się rozporządza większemi ilościami badanego ciała, wtedy można wyosobnić (w aparacie Zeisela) utworzony jodek alkilu i po wysuszeniu go chlorkiem wapniowym, rozstrzygnąć na zasadzie punktu wrzenia, który z nich został wytworzony.

Metoda Zeisela oznaczania ilościowego grupy OCH_3 — opiera się jak wspomniano na reakcyi:

$$R - OCH_3 + HI = R - OH + CH_3I.$$

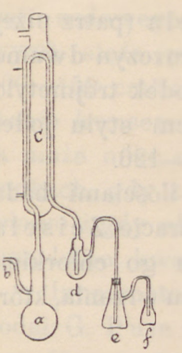
Wytworzony jodek metylu absorbuje się w roztworze alkoholowym azotanu srebrowego, przyczem wytwarza się podwójne połączenie jodku srebrowego i azotanu srebrowego, które ulega rozkładowi pod wpływem wody, dając jodek srebrowy. Ostatni oznacza się wreszcie wagowo i na zasadzie otrzymanego wyniku oblicza ilość $—OCH_3$. Metoda ta daje się niemal zawsze stosować (także do eterów oksimów) i daje rezultaty bardzo ścisłe. Niekiedy jednak daje

---

[1]) Ber. 33, 2094 (1900).

rezultaty zbyt nizkie, mianowicie wtedy, gdy jodek metylu w chwili wydzielenia się powoduje powstawanie ciał, zawierających grupy metylowe w związku z atomem węgla, albo też gdy powoduje metylowanie grup aminowych. W ostatnim razie można sobie jednak poradzić, oznaczając grupę metoksylową metodą podaną przez Herziga i Meyera, o której będzie mowa później. Aparat polecany przez Zeisela składa się z następujących części:

W kolbce *a* odbywa się rozkład zapomocą jodowodoru. 0·2 — 0·3 gr. badanego ciała i 10 cm³ jodowodoru o ciężarze wł. 1·70—1·72, który musi być wolnym od związków siarkowych, ogrzewa się zapomocą małej kąpieli glicerynowej do wrzenia i jednocześnie przepuszcza przez aparat prąd czystego bezwodnika węglowego, przez rurkę *b*. W chłodnicy *c* krąży woda o temperaturze 40 — 50⁰ (jeżeli chodzi o oznaczenie grup metoksylowych), albo 80⁰ (jeżeli oznacza się grupy etoksylowe). W naczynku *d* znajduje się zawiesina wodna $^1/_4$—$^1/_2$ gr. czerwonego fosforu, służąca do absorpcyi przez prąd porwanego jodu i jodowodoru. Naczynko to ogrzewa się zapomocą małej kąpieli wodnej do tej samej temperatury, którą posiada woda krążąca w chłodnicy. Naczynka *e* i *f* zawierają 25 cm³ roztworu azotanu srebrowego (2 gr. stopionego $AgNO_3$ + 5 gr. wody + 45 cm³ abs. alkoholu). Płyn w naczynku *f* tylko rzadko ulega zmętnieniu. Koniec reakcyi można łatwo rozpoznać po tem, że płyn w naczynku *e* wyjaśnia się całkowicie ponad wytworzonym osadem białym. Z chwilą, gdy to nastąpi, płyn z naczynka *e* (a ewentualnie także *f*) rozcieńcza się dodając 500 cm³ wody, odparowuje na kąpieli wodnej do połowy objętości (w celu wydzielenia alkoholu) i oznacza jodek srebrowy zwykłym sposobem.



Powyższą metodę można także stosować jak wyka-

zali Nencki i Zaleski[1]) do oznaczenia grup amyloksylowych.

Gdy się ma do czynienia z bardzo lotnemi ciałami, wskazane jest operowanie według wskazówek Zeisela, podanych w M. **7**, 406 (1886). Literatura wykazuje cały szereg innych jeszcze metod oznaczania grup alkiloksylowych, które jednak są li tylko modyfikacyami metody Zeisela. Interesowanych odsyłamy do oryginałów[2]).

Dodać trzeba wreszcie, że metoda Zeisela nie może być stosowaną do ciał zawierających siarkę, gdyż ciała te mogą pod wpływem jodu wytwarzać H_2S, względnie merkaptany, które także oczywiście działać będą na azotan srebrowy.

O t. zw. nadtlenkach informuje rozdział o grupie karboksylowej i pochodnych.

Reakcye grupy karbonilowej.

Grupa karbonilowa —CO— charakteryzuje dwa bardzo ważne szeregi związków, mianowicie aldehydy i ketony, które stanowią poniekąd stadya pośrednie pomiędzy alkoholami i kwasami. Powstają one przez umiarkowane utlenienie alkoholi pierwszo- względnie drugorzędowych, przyczem dwa atomy wodoru ulegają usunięciu:

$$C_2H_6O + O - H_2O + C_2H_4O.$$

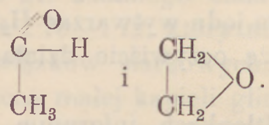
Na pytanie, które z pomiędzy wodorów alkoholu usuwają się w ten sposób, eksperyment odpowiada, że jednym z nich jest w każdym razie wodór hydroksylowy, gdyż nowoutworzone połączenie nie ma już charakteru alkoholu. Pod wpływem pięciochlorku fosforu aldehyd traci zawarty w nim tlen, który zastępuje się przez dwa atomy chloru, wytworzony więc związek zawiera tyleż

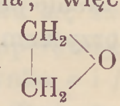
[1]) Z. physiol. Chemie. **30**, 408 (1900).
[2]) M. **15**, 613 (1894). M. **22**, 1105 (1901).

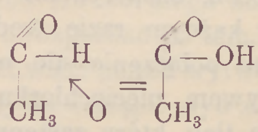
atomów wodoru jak aldehyd, czyli, że ostatni zachował się odmiennie od związków zawierających grupy hydroksylowe:

$$C_2H_4 . O + Cl_5P = POCl_3 + C_2H_4Cl_2 .$$

Z zachowania się tego dalszy wniosek, że tlen w aldehydach musi być przyczepiony do atomów węgla zapomocą obu jednostek powinowactwa, skutkiem czego wzorem konstytucyjnym aldehydu octowego może być tylko jeden z następujących:



Pomiędzy tymi wzorami rozstrzyga na korzyść pierwszego fakt, że znany jest aldehyd, zawierający li tylko jeden atom węgla, czyli, że obecność dwu atomów węgla nie jest koniecznym warunkiem wytworzenia aldehydu, a następnie, że aldehyd octowy, jak zresztą każdy aldehyd, przy dalszem utlenieniu przemienia się w kwas, w danym razie w kwas octowy. Ponieważ kwas octowy, jak wykażemy niżej (str. 62), zawiera trzy atomy wodoru w związku z tym samym atomem węgla, więc trudno byłoby wytłómaczyć przemianę związku  w $CH_3 . COOH$. Wzór natomiast pierwszy dla aldehydu tłómaczy tę przemianę doskonale:



Alkohole drugorzędowe nie mogą dać przy utlenieniu aldehydów, a dają natomiast ketony, które przy dalszem utlenianiu nie mogą dać kwasów z tą samą ilością atomów węgla. Ponieważ utlenienie alkoholi odbywa się

w ten sposób, że wodór grupy hydroksylowej i jeden z wodorów przyczepionych do tego samego atomu węgla, który stoi w związku z grupą hydroksylową, ulegają usunięciu, więc powyżej scharakteryzowane zachowanie się drugorzędowych alkoholi jest zupełnie zrozumiałe:

$$R_2 = CH . OH + O = H_2O + R_2CO.$$

Z tego też powodu alkohole trzeciorzędowe nie mogą wogóle uledz utlenieniu na odpowiednie aldehydy lub ketony. Dzięki zawartości tlenu związanego zapomocą dwu jednostek powinowactwa z tym samym atomem węgla, albo innemi słowy, dzięki nienasyconemu charakterowi ketonów i aldehydów, związki te odznaczają się naogół bardzo znaczną skłonnością do zachodzenia w najrozmaitsze reakcye. Do takich należą przedewszystkiem reakcye addytywne. Z wodą niektóre aldehydy łączą się skwapliwie tworząc wodziany, jak np. chloral:

$$CH_3C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} + H_2O = CCl_3 - C\begin{matrix}\nearrow H \\ -OH \\ \searrow OH\end{matrix}.$$

Zdolność do wytwarzania tego rodzaju wodzianów, które mogą być zresztą uważane jako produkty przejściowe od alkoholi do aldehydów, zależną jest jednak w wysokim stopniu od rodzaju rodników, stojących w związku z układem aldehydowym, rodniki mianowicie z charakterem kwaśnym sprzyjają wytwarzaniu wodzianów, — zasadowe utrudniają lub wogóle uniemożliwiają tworzenie się ich. Wobec tego addycya wody w tym znaczeniu nie może być uważaną za reakcyę charakterystyczną. Większe znaczenie ma reakcya prowadząca do acetalów, ciał, które można uważać za etery alkilowe wyżej wspomnianych wodzianów. Wytwarzają się one przez działanie alkoholi na aldehydy, szczególniej w obecności kw. octowego lodowego[1]):

[1]) Geuther Ann. **126**, 64.

$$CH_3 . C(H) = O + 2 CH_3 . OH = CH_3 C(H)(O CH_3)(O CH_3) + H_2 O .$$

Podobne ciała dają bezwodniki kw.[1]) z aldehydami:

$$CH_3 . C(H) = O + \begin{matrix} CH_3 . CO \\ CH_3 CO \end{matrix} > O = CH_3 . CH(O . CO CH_3)(O . CO CH_3)$$

Powyższe dwie reakcye addycyjne, podobnie jak dwie następujące, charakteryzują wyłącznie aldehydy, ketony ich nie dają. Chlorowodór przyłącza się do aldehydów, dając pochodne tlenków alkilów:

$$CH_3 C(H) = O + H Cl = CH_3 . CH(Cl)(OH)$$

$$2 CH_3 . CH(Cl)(OH) = \begin{matrix} CH_3 . CH(Cl) \\ CH_3 . CH(Cl) \end{matrix} > O .$$

Z amoniakiem wytwarzają się t. zw. aldehydoamoniaki, związki zwykle dobrze się krystalizujące, które mogą służyć do wyosobniania aldehydów:

$$CH_3 . CH{:}O + NH_3 = CH_3 . CH(OH)(NH_2)$$

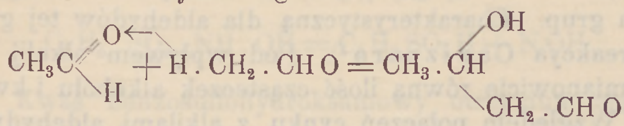
pod wpływem rozcieńczonych kwasów odtwarzają się z nich aldehydy i chlorek amonowy.

Inną specyficzną reakcyą aldehydów jest t. zw. re-

---

1) Geuther Ann. 106, 249.

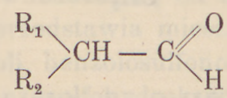
akcya aldolowa, polegająca na wytwarzaniu produktów kondensacyi dwu cząsteczek aldehydu, pod wpływem kwasów lub chlorku cynkowego:

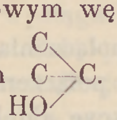


Zdolność wytwarzania aldoli zależną jest według L i e b e n a[1]) od budowy całej cząsteczki. Badacz ten dzieli aldehydy pod tym względem na trzy grupy:

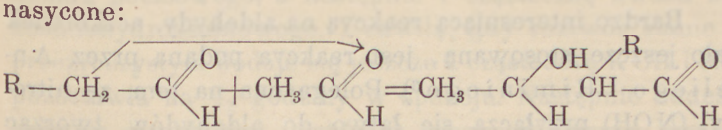
1) Aldehydy pierwszorzędowe, w których grupa COH stoi w związku z układem CH_3 lub $— CH_2 —$.

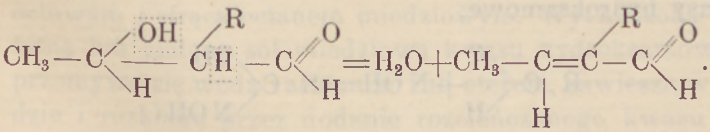
2) Aldehydy drugorzędowe, z układem



3) Aldehydy zawierające grupę COH w związku z trzeciorzędowym węglem, albo z wodorem, albo wreszcie z układem 

Aldehydy pierwszego rodzaju dają pod wpływem środków kondensacyjnych aldole ze wszelkimi aldehydami, przy energicznem zaś działaniu odczynnika, aldehydy nienasycone:

 (a)

 (b)

Aldehydy drugiego rodzaju mogą dawać równie łatwo aldole, lecz nie dają aldehydów nienasyconych.

---

[1]) M. 4, 11 (1883). 22, 289 (1901).

Aldehydy wreszcie grupy trzeciej nie dają, reagując z sobą, ani aldoli ani nienasyconych aldehydów wyższego rzędu, natomiast mogą reagować z aldehydami dwu pierwszych grup. Charakterystyczną dla aldehydów tej grupy jest reakcya Canizzaro[1]). Pod wpływem alkalij dają one mianowicie równą ilość cząsteczek alkoholu i kwasu.

Względem połączeń cynku z alkilami aldehydy zachowują się analogicznie, mianowicie dają addycyjne związki, które pod wpływem wody ulegają rozkładowi tworząc drugorzędowe alkohole:

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} + Zn\begin{matrix}\nearrow CH_3\\ \searrow CH_3\end{matrix} = R-\begin{matrix}CH_3\\ |\\ C\\ |\\ H\end{matrix}-O\,Zn\,CH_3\,;$$

$$R-\begin{matrix}CH_3\\ |\\ C\\ |\\ H\end{matrix}-O\,Zn\,CH_3 + 2\,H_2O = Zn(OH)_2 + CH_4 + R-\begin{matrix}CH_3\\ |\\ C\\ |\\ H\end{matrix}-OH\,.$$

Do tej reakcyi stosować należy połączenia cynku z możliwie najprostszymi alkilami, gdyż połączenia z alkilami wyższymi powodować mogą redukcyę aldehydów do alkoholi.

O praktycznem wykonaniu tej reakcyi informuje praca Granichstädtena i Wernera[2]).

Bardzo interesującą reakcyą na aldehydy, aczkolwiek mało jeszcze stosowaną, jest reakcya podana przez Angeliego i Riminiego[3]). Polega ona na tem, ze nitroksyl (NOH) przyłącza się łatwo do aldehydów, tworząc kwasy hydroksamowe:

$$R.C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} + NOH = R.C\begin{matrix}\nearrow OH\\ \searrow NOH\end{matrix}\,.$$

[1]) Ann. 88, 249 (1853).

[2]) M. 22, 316 (1901).

[3]) Gazz. 26, II, 17 (1896).

Potrzebny do powyższej reakcyi nitroksyl otrzymuje się najlepiej z kwasu benzosulfohydroksamowego, ulegającego rozkładowi według następującego równania:

$$C_6H_5 . SO_2 . NH . OH = C_6H_5SO_3H + NOH.$$

Kwas benzosulfohydroksamowy otrzymuje się według Piloty'ego w sposób następujący[1]): 130 gr. chlorowodorku hydroksylaminu rozpuszcza się na gorąco w 45 cm^3 wody i dodaje powoli roztwór 42·5 gr. sodu w 600 cm^3 absolutnego alkoholu. Roztwór ten rozcieńcza się przez dodanie 600 cm^3 alkoholu, a następnie zadaje stopniowo 100 gramami chlorku kw. benzolosulfonowego. Otrzymany płyn oswobadza się od alkoholu przez destylacyę. Pozostałość przedstawia mieszaninę chlorowodorku hydroksylaminu, soli benzolosulfonowej hydroksylaminu i wreszcie kwasu benzosulfohydroksamowego. W celu wyosobnienia ostatniego postępuje się w ten sposób, że masę krystaliczną wyciąga się trzykrotnie eterem, eter odparowywa, pozostałość przemywa małą ilością chloroformu i wreszcie krystalizuje w wodzie.

Reakcyę z aldehydem wykonywa się tak: 1 cząsteczkę aldehydu rozpuszcza się w małej ilości alkoholu, dodaje 2 cząsteczki podwójnie normalnego roztworu wodzianu potasowego, a następnie 1 cząsteczkę kwasu benzosulfohydroksamowego. Z chwilą, gdy roztwór stanie się przezroczystym dodaje się jeszcze 1 cząsteczkę KOH i ciecz pozostawia na $^1/_2$ godziny w spokoju. Następnie oddestylowywa się alkohol, ochładza ciecz, zakwasza kwasem octowym i strąca octanem miedziowym. Wytworzoną błękitną lub zieloną sól miedziową kwasu hydroksamowego przemywa się wodą i acetonem lub eterem, zawiesza w wodzie i rozkłada przez dodanie rozcieńczonego kwasu solnego, przesącza i wykłuca eterem. Przez odparowanie

---

[1]) Ber. **29**, 1559 (1896).

roztworu eterowego otrzymuje się wreszcie kwas hydroksamowy w stanie wolnym.

Oprócz powyżej scharakteryzowanych reakcyj aldehydowych addycyjnych, znamy jeszcze dwie, które jednak wskazywać mogą także na ketony, mianowicie reakcyę z dwusiarczynami i z cyanowodorem. Pierwsza charakteryzuje się przez równania

$$R-C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + NaHSO_3 + R-C\begin{matrix}\diagup OH\\ -SO_3Na,\\ \diagdown H\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}R-CO\\ R_1\diagup\end{matrix} + NaHSO_3 = R-C\begin{matrix}\diagup OH\\ -SO_3Na,\\ \diagdown R_1\end{matrix}$$

a druga przez

$$R-C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + HCN = R.C\begin{matrix}\diagup OH\\ -CN,\\ \diagdown H\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}R_1\diagdown\\ R_2\diagup\end{matrix}CO + HCN = \begin{matrix}R_1\diagdown\\ R_2\diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CN\end{matrix}.$$

Kwasy hydroksysulfonowe, względnie ich sole otrzymuje się łatwo działaniem stężonego roztworu dwusiarczynu sodowego na dany aldehyd lub keton, ewentualnie w obecności małej ilości alkoholu. Reakcyę tę wyzyskano z jednej strony do ilościowego[1]) oznaczania aldehydu, a z drugiej do wyosobniania aldehydów lub ketonów w stanie czystym. Pod wpływem alkalij bowiem, jak np. $Ba(OH)_2$, utworzone hydroksysulfonowe kwasy rozkładają się z wydzieleniem aldehydu lub ketonu.

Szczególnie ważne reakcye na karbonilowe grupy wogóle są t. zw. oksimowa i hydrazonowa. Pierwsza, opie-

---

[1]) Ripper M. 21, 1079 (1900).

rająca się na równaniu

$$>CO + H_2N.OH = >C = N.OH + H_2O,$$

odkrytą została przez W. Meyera[1]), druga zaś na równaniu

$$>CH + H_2N.NHC_6H_5 = >C = N.NHC_6H_5 + H_2O$$

przez E. Fischera[2]).

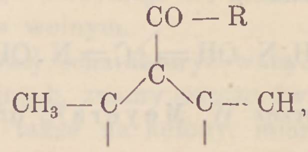
Do otrzymania oksimów używać można albo wolnego hydroksylaminu, albo jego chlorowodorku, albo soli potasowej kwasu hydroksylaminosulfonowego albo wreszcie połączenia chlorku cynkowego z hydroksylaminem. Technika otrzymywania oksimów zależy od najrozmaitszych okoliczności, których w każdym poszczególnym przypadku przewidzieć nie można. Najczęściej postępuje się w ten sposób, że badane karbonilowe połączenie ogrzewa się w alkoholowym rozczynie z wodnym roztworem hydroksylaminu, otrzymanego przez działanie teoretycznie obliczonych ilości węglanu sodowego na chlorowodorek hydroksylaminu. Stopień ogrzewania zmienia się od przypadku do przypadku. Niektóre ketony lub aldehydy oksimują się w temperaturze zwykłej z łatwością, inne dopiero w temperaturze kąpieli wodnej, inne wreszcie w temperaturach wysokich pod ciśnieniem. W wielu przypadkach wskazane jest operowanie w obecności nadmiaru alkalij itd.

Brak reakcyi z hydroksylaminem niekoniecznie wskazuje na nieobecność grup karbonilowych w danym związku. Kehrmann[3]) przekonał się np., że związki aromatyczne zawierające w orto pozycyi grupy karbonilowej chlor lub rodniki alkilowe z hydroksylaminem nie reagują. Podobnie biernie zachowują się aromatyczne ketony ogólnego

---

[1]) Ber. 15, 1324, 1525 (1882).
[2]) Porównaj str. 43.
[3]) Ber. 21, 3315 (1888).

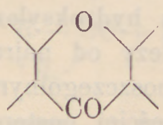
wzoru [1])



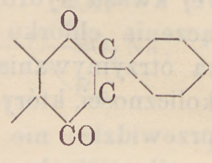
w których R oznacza grupę alfilową lub arylową.

Z drugiej strony należy pamiętać o tem, że związki zawierające tlen w połączeniu z dwoma różnymi atomami węgla, albo tlen laktonowy niekiedy także reagują z hydroksylaminem.

Pochodne ksantonowe i flawonowe, zawierające układ:

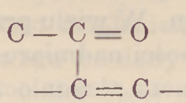


względnie

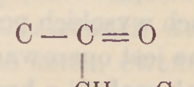


naogół nie reagują z hydroksylaminem, pochodne natomiast dwuhydro-γ-pyronowego układu reagują jak to wykazał Kostanecki [2]) z swymi uczniami w sposób normalny.

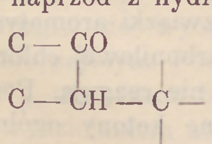
Niektóre nienasycone związki zawierające grupy karbonilowe zachowują się względem hydroksylaminu w bardzo znamienny sposób, mianowicie związki zawierające układ:



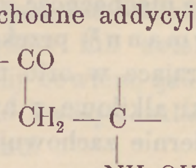
albo



dają naprzód z hydroksylaminem pochodne addycyjne



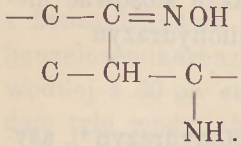
albo



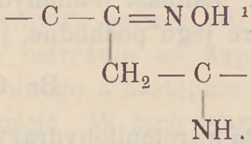
[1]) W. Meyer 29, 830, 836, 2564 (1899).

[2]) Ber. 32, 1483 (1900).

które następnie kondensują się jeszcze z jedną cząsteczką hydroksylaminu, dając t. zw. oksaminooksimy:



względnie

 [1])

Kondensacya fenilohydrazynu z związkami karbonilowymi odbywa się według Fischera[2]) najlepiej w słabo octowokwaśnych roztworach. Wiele hydrazonów wytwarza się już w temperaturze zwykłej, inne wymagają niedługiego ogrzewania do temp. kąpieli wodnej. Obecność kwasów mineralnych przeszkadza reakcyi, należy je usuwać przez dodanie octanu sodowego. W razie nierozpuszczalności badanego karbonilowego związku w wodzie lub kw. octowym, operować można też w obecności innych rozczynników, jak eteru, acetonu, benzolu i t. d. Związki zawierające jednocześnie grupy karboksylowe i karbonilowe, albo ostatnie i hydroksylowe zaleca się przemieniać wstępnie do kondensacyi z fenilohydrazynem w estry odpowiednie.

Pamiętać też należy o tem, że niektóre związki niezawierające grup karbonilowych mogą się kondensować z fenilohydrazynem na podobieństwo aldehydów i ketonów, mianowicie niektóre laktony i bezwodniki kwasowe, a z drugiej strony o tem, że niektóre prawdziwe pochodne karbonilowe nie reagują z fenilohydrazynem, np. antrachinon, albo też zawierając dwie grupy CO zachowują się tak, jak jednokarbonilowe ciała, np. fenantrenchinon, naftochinony i inne. Obecność substytuentów w orto pozycyi względem grupy karbonilowej niekiedy uniemożli-

---

[1]) Porównaj Ann. 27, 125 (1893). Ber. 30, 251 (1897). Ber. 30, 231, 2726 (1897). Ber. 31, 2465 (1898). Ber. 31, 2896 (1898), 33, 3960 (1990).

[2]) Ber. 16, 661, 2241 (1883). Ber. 17, 572 (1884). Ber. 22, 90 (1889).

wia reakcyę ostatniej z fenilohydrazynem podobnie jak z hydroksylaminem [1]).

Zamiast fenilohydrazynu można także stosować niektóre jego pochodne, jak para-bromofenilohydrazyn

$$Br . C_6H_4 . NH . NH_2$$ [2]),

meta-nitrofenilohydrazyn [3]), para-nitrofenilohydrazyn [4]), asymetryczny metylo-fenilohydrazyn [5]), którego używa się z szczególnie dobrymi wynikami do wykrywania t. zw. ketoz, benzylofenilohydrazyn $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5 . CH_2}{C_6H_5} \!>\! N — NH_2$ [6]), dwufenilohydrazyn [7]) $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5} \!>\! N . NH_2$, i wreszcie β-naftylohydrazyn [8]).

Stosunkowo nowym odczynnikiem na grupy karbonilowe jest t. zw. semikarbazyd $NH_2 . NH . CO . NH_2$, tiosemkarbazyd $NH_2 . NH . CS . NH_2$ aminoguanidyna i semioksamazyd $NH_2 . CO . CO . NH . NH_2$. Pierwszy [9]) z nich nadaje się szczególnie w badaniu ketonów grupy terpenowej. Otrzymuje się go według przepisu Thielego i Stangego [10]) w sposób następujący: 13 gr. siarczanu hydrazynu rozpuszcza się w 100 cm³ wody, zobojętnia 5·5 gr. Na_2CO_3 i dodaje po ochłodzeniu 8·8 gr. cyanianu potasu. Mieszaninę pozostawia się przez godzin 12 w spokoju. Wydzielony w małych ilościach biały osad, zwiększający

[1]) Ber. 28, 3209 (1895), 29, 830, 836 (1896).
[2]) Ber 32, 2395 (1899).
[3]) Ber. 22, 2809 (1889).
[4]) Ber. 29, 1834 (1846).
[5]) Ber. 22, 91 (1884), 35, 959, 2626 (1902).
[6]) Gazz. 22, (2), 219 (1892).
[7]) Ber. 33, 2245 (1900).
[8]) Rec. 15, 97, 225 (1896).
[9]) Ber. 27, 1918 (1894).
[10]) Ber. 28, 32 (1895).

się nieco po zakwaszeniu płynu kw. siarczanym odsącza się, a przesącz wstrząsa z aldehydem benzoesowym. Otrzymane połączenie nierozpuszczalne semikarbazydu z benzaldehydem odsącza się i przemywa eterem. 20 gr. benzalosemikarbazonu ogrzewa się ostrożnie na kąpieli wodnej z 40 gr. stężonego kwasu solnego a następnie dodaje tyle wody, aby wszystko rozpuścić. W tych warunkach regeneruje się semikarbazyd, pod postacią chlorowodorku i benzaldehyd; ostatni usuwa się przez kilkakrotną ekstrakcyę płynu ciepłym benzolem. Wodny roztwór daje po ochłodzeniu bezbarwne kryształki chlorowodorku semikarbazydu, które można oczyścić przez krystalizowanie w rozcieńczonym alkoholu (p. t.: rozkładu 173^{0}). Metodę otrzymywania semikarbazydu z nitromocznika opisali Thiele i Heuser[1]).

Do otrzymywania semikarbazonów postępuje się w zasadzie tak samo jak hydrazonów i oksimów.

Tiosemikarbazyd otrzymuje się przez działanie hydrazynu na siarkocyanian potasowy. Przepis Freunda i Schandera brzmi jak następuje[2]): 50 gr. siarczanu hydrazynu $NH_2 . NH_2 . H_2SO_4$ rozpuszcza się ogrzewając w 200 cm^3 wody i dodaje 27 gr. K_2CO_3. W tych warunkach wytwarza się łatwo rozpuszczalny obojętny siarczan składu $(N_2H_4)_2 H_2SO_4$. Do otrzymanego roztworu dodaje się 40 gr. siarkocyanianu potasu, ogrzewa do wrzenia i dodaje 300 cm^3 alkoholu w celu strącenia utworzonego siarczanu potasowego. Przesącz od ostatniego zawiera sól hydrazynu i kw. siarkocyanowego. Przez ogrzewanie na kąpieli wodnej, odpędza się naprzód alkohol, a następnie ogrzewa pozostałość na wolnym ogniu, silnie jednocześnie mieszając masę; ogrzewanie przerywa się, gdy zaczną się wydzielać w znacznych ilościach pęcherze gazów. Po ochłodzeniu cała masa się zestala; teraz traktujemy ją małą ilością wody, która

---

[1]) Ann. 288, 312 (1895).

[2]) Ber. 29, 2500 (1896).

usuwa nieprzeobrażoną sól siarkocyanową, a pozostały tiosemikarbazyd krystalizuje się z wrzącej wody.

Kondensacya aldehydów lub ketonów z tiosemikarbazydem odbywa się łatwo przy ogrzewaniu roztworów obu ciał, np. alkoholowych na kąpieli wodnej. Utworzone semikarbazony:

$$>CO + H_2N.NH.SNH_2 = H_2O + >C = N.NH.SNH_2$$

odznaczają się zdolnością wytwarzania połączeń ze srebrem, rtęcią i miedzią, które przedstawiają trudno rozpuszczalne białe osady. Oznaczenie metalu w tych związkach, których ogólny wzór przedstawia się jak następuje:

$$>C:N.N:C(SAg)NH_2 \quad \text{albo} \quad >C:N.(NAg)CS.NH_2$$

ułatwia znakomicie badanie analityczne tiosemikarbazonów. Po wskazówki o stosowaniu aminoguanidyny[1]) i semioksamazydu[2]) do oznaczania grup karbonilowych odsyłamy do literatury.

Obok powyższych odczynników na grupy karbonilowe znamy jeszcze cały szereg mniej ważnych, z pomiędzy których na tem miejscu przytoczymy tylko jeszcze reakcye Doebnera[3]). Polega ona na tem, że aldehydy reagują z kwasem pyrogronowym i β-naftylaminem z wytworzeniem pochodnych kw. naftocynchoninowego:

$$R.CHO + CH_3.CO.COOH + C_{10}H_7NH_2 = C_{10}H_6\begin{cases} N{=}CR \\ \quad | \\ C{=}CH \\ \quad | \\ \quad COOH \end{cases} + 2H_2O + H_2.$$

Reakcya zachodzi łatwo nawet w temperaturze zwykłej, szczególnie w roztworach eterowych. Zgodnie z po-

---

[1]) Ann. **302**, 302 (1898). Ber. **27**, 1919 (1896). Ann. **270**, 23 (1892).

[2]) Ber. **30**, 585 (1897).

[3]) Ber. **27**, 352 (1894).

wyższem równaniem, stosuje się trzy ciała reagujące w ilościach równocząsteczkowych. Utworzone α-alkilo-β-naftocynchoninowe kwasy rozpuszczają się trudno w wodzie, alkoholu i eterze absolutnym, łatwiej we wrzącym rozcieńczonym alkoholu, z którego mogą być krystalizowane. Z mieszaniny alkoholu i kwasu solnego krystalizują się one pod postacią, zwykle zabarwionych (żółtych i pomarańczowych) chlorowodorków.

Należy zwrócić uwagę na tę okoliczność, że w razie nieobecności aldehydu reakcya także zajdzie pomiędzy kwasem pyrogronowym i naftylaminem, przyczem powstaje kwas α-metylo-β-naftocynchoninowy:

$$2CH_3.CO.COOH + C_{10}H_7NH_2 = C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} N=C-CH_3 \\ \quad\;\; | \\ C=CH \\ | \\ COOH \end{array}\right. + CO_2 + 2H_2O + H_2$$

topiącej się w temp. 310° i dający przy ogrzewaniu β-naftochinaldynę (p. t. 82°): $C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} N = C - CH_3 \\ \qquad\;\; | \\ CH = CH \end{array}\right.$.

Reakcya Doebnera charakteryzuje wyłącznie aldehydy, ketony jej nie dają, ani też laktony lub bezwodniki kwasowe. W tych razach wytwarza się jedynie wspomniany kwas α-metylo-β-natfocynchoninowy.

Charakter reakcyj jakościowych na grupy karbonilowe mają pewne odczyny barwne, którym teraz poświęcimy słów kilka.

1) Do najstarszych reakcyj tego rodzaju należy reakcya Schiffa[1]) i polega na tem, że roztwór rozaniliny obezbarwiony przez kwas siarkawy zabarwia się pod wpływem aldehydów na czerwono lub czerwono-fioletowo.

---

[1]) Ann. **140**, 131 (1866). Porównaj także Ber. **13**, 2343. **14**, 1848 (1881). C. r. **64**, 482 (1867).

Przepis Guyona[1]) do przyrządzenia roztworu wspomnianego odczynnika jest następujący: 20 cm³ dwusiarczynu sodowego o ciężarze właściwym 30° Bé. wlewa się do 1 L. $^1/_{10}$ % roztworu fuksyny, a po godzinie, gdy nastąpi niemal całkowite odbarwienie płynu dodaje się 10 cm³ stężonego kwasu solnego. Po kilkodniowem staniu odczynnik jest gotowy do użycia. Wykonanie próby na aldehyd jest bardzo proste: kilka kropel lub parę kryształków badanego ciała oblewa się 1—2 cm² odczynnika, w razie obecności grupy aldehydowej następuje zabarwienie płynu. Ketony odczynu powyższego nie dają, z wyjątkiem (według Bittó[2]) acetonu, metylopropyloketonu, metyloheksyloketonu i metylononyloketonu.

1) Reakcya Fischera i Penzoldta[3]) polega na tem, że kwas dwuazobenzolosulfonowy, rozpuszczony w 60 częściach zimnej wody, zadany alkalicznym roztworem aldehydu zabarwia się po dłuższem staniu (10—20 minutach) w obecności ziarenka ortęci sodowej na czerwono-fioletowo.

3) Reakcya A. Ihla[4]) polega na tem, że roztwór alkoholowy pyrrogallolu zabarwia się w obecności kwasu solnego przez aldehydy na czerwono.

Poniżej podane reakcye barwne służą do wykrywania aldehydów i ketonów:

4) Odczynnik Legala. Roztwór aldehydu lub ketonu zadany $^1/_2$ % roztworem (kilku kroplami) nitroprussydku sodowego zabarwia się po zalkalizowaniu na czerwono.

5) Odczynnik Bittó[5]). Alkoholowe lub wodne roztwory aldehydów lub ketonów zabarwiają się pod wpływem 1% roztworu wodnego chlorowodorku m-fenilen-

---

[1]) C. r. **105**, 1182 (1887).

[2]) Z. anal. Chem. **36**, 375 (1897).

[3]) Ber. **16**, 657 (1883).

[4]) Ch. Ztg. **14**, 1571 (1890).

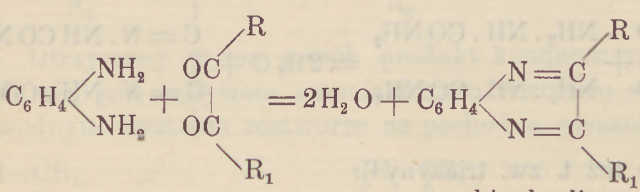
[5]) Z. anal. Chem. **36**, 370 (1897).

dwuaminu na zielono, jednocześnie zauważyć się daje fluorescencya.

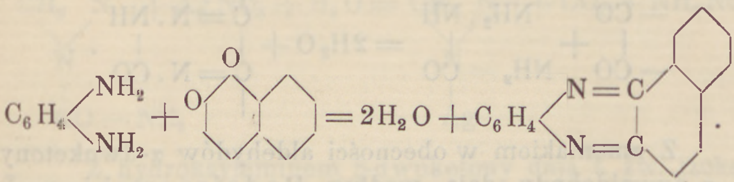
Zachowanie się dwuketonów, aldehydoketonów, aldehydokwasów i ketokwasów.

Nagromadzenie układów karbonilowych w tej samej cząsteczce umożliwia pewne specyficzne reakcye na które obecnie zwrócimy uwagę.

α-Dwuketony alifatyczne i aromatyczne o-dwuketony reagują z łatwością z o-fenilendwuaminem i ciałami podobnemi dając t. zw. chinoksaliny [1]) lub azyny:

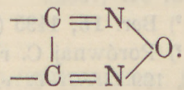


chinoksaliny.



azyny.

Kondensacye te odbywają się najlepiej przy ogrzewaniu równocząsteczkowych ilości reagujących ciał w kw. octowym. Wyosobnianie produktów reakcyi zwykle nie robi trudności, ze względu na wielką zdolność ich do krystalizacyi.

Z hydroksylaminem 1, 2 czyli α-dwuketony dają albo jednooksimy albo dwuoksimy. Ostatnie bardzo często wytwarzają bezwodniki, ogólnego wzoru: 

[1]) Hinsberg Ann. 237, 327 (1887).

Z fenilohydrazynem powstają t. zw. osazony:

$$\begin{array}{ll} | & \\ CO & NH_2 . NH\,C_6H_5 \\ | \; + & \\ CO & NH_2 . NH . C_6H_5 \\ | & \end{array} = 2\,H_2O + \begin{array}{l} | \\ C = N . NH\,C_6H_5 \\ | \\ C = N . NH . C_6H_5 \\ | \end{array} .$$

Pod wpływem alkalij dwuketony aromatyczne, zawierające grupy CO w orto-pozycyi zabarwiają się na fioletowo (w nieobecności tlenu powietrza).

Z semikarbazydem α-dwuketony mogą dawać dwusemikarbazony:

$$\begin{array}{ll} | & \\ CO & NH_2 . NH . CO\,NH_2 \\ | \; + & \\ CO & NH_2 . NH . CO\,NH_2 \\ | & \end{array} = 2H_2O + \begin{array}{l} | \\ C = N . NH\,CO\,NH_2 \\ | \\ C = N . NH . CO\,NH_2 \\ | \end{array}$$

albo też t. zw. triazyny[1]):

$$\begin{array}{ll} -CO & NH_2 . NH \\ \;\; | \; + & \quad\;\; | \\ -CO & NH_2 - CO \end{array} = 2H_2O + \begin{array}{l} | \\ C = N . NH \\ | \qquad\quad | \\ C = N . CO \\ | \end{array} .$$

Z amoniakiem w obecności aldehydów α-dwuketony i α-dwualdehydy dają według Radziszewskiego[2]) glioksaliny.

β-Dwuketony czyli 1, 3 dwuketony zawierające układ $- CO - CH_2 . CO -$ odznaczają się zdolnością wytwarzania połączeń metalowych, pomiędzy któremi szczególnie charakterystyczne są związki miedziowe[3]).

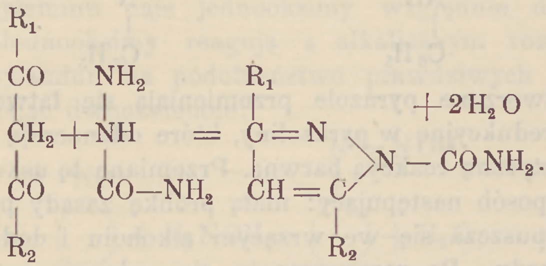
---

[1]) Ann. **283**, 37 (1894). Ber. **34**, 3973 (1901). Ber. **35**, 344 (1902). Ber. **35**, 347 (1902).

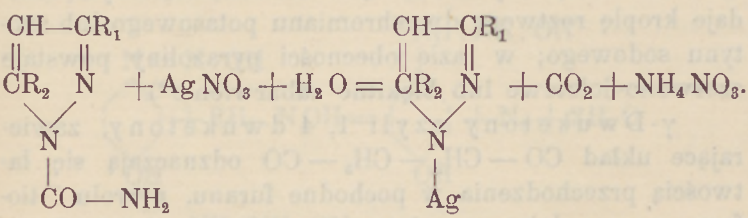
[2]) Ber. **15**, 1495 (1882).

[3]) Porównaj C. r. **105**, 868 (1877). **108**, 405 (1889). Ann. chim. (6), **12**, 199 (1887). C. r. **119**, 1221 (1894). M. **21**, 99 (1900). C. r. **129**, 302 (1899). Ber. **22**, 1015 (1889). Ann. **277**, 170 (1893).

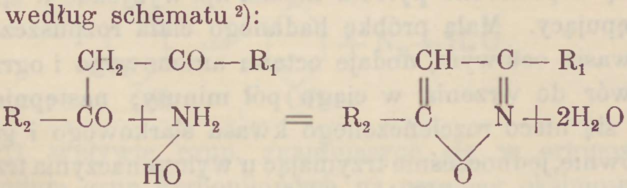
Szczególnie interesujące jest zachowanie się tych dwuketonów względem semikarbazydu[1]). Równocząsteczkowe ilości 1, 3 dwuketonu i chlorowodorku semikarbazydu reagują w stężonych roztworach wodnych w obecności octanu sodowego według równania:



Otrzymany w ten sposób produkt kondensacyi rozkłada się pod wpływem amoniakowego roztworu srebra w wodnym wrzącym roztworze na pochodną pyrazolową:



Z hydroksylaminem β-dwuketony dają t. zw. izoksazole według schematu[2]):



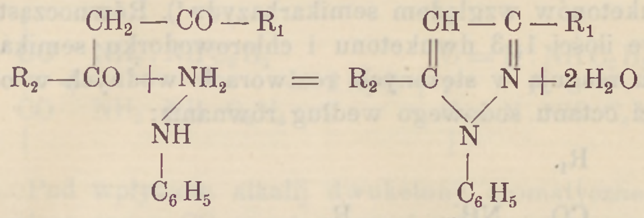
Cyklowe β-dwuketony reagują z hydroksylaminem w sposób normalny dając jedno- i dwuoksimy.

---

[1]) Ber. **34**, 3975 (1901).

[2]) Ber. **21**, 2178 (1888). Ber. **24**, 3900 (1891). Chem. Soc. **59**, 428 (1891). Bull. (2), **50**, 145 (1888).

Z fenilohydrazynem β-dwuketony dają pyrazole[1]):



Utworzone pyrazole przemieniają się łatwo przez środki redukcyjne w pyrazoliny, które odznaczają się charakterystyczną reakcyą barwną. Przemianę tę uskutecznia się w sposób następujący: małą próbkę zasady pyrazolowej rozpuszcza się we wrzącym alkoholu i dodaje ziarenko sodu. Po rozpuszczeniu się sodu rozcieńcza się wodą, odpędza alkohol i wykłóca zasadę pyrazolinową eterem. Zasadę (nieznaczną jej ilość), otrzymaną przez odparowanie eteru, rozpuszcza się w kwasie siarkowym i dodaje kroplę roztworu dwuchromianu potasowego lub azotynu sodowego; w razie obecności pyrazoliny powstaje czerwono-fioletowe lub błękitne zabarwienie[2]).

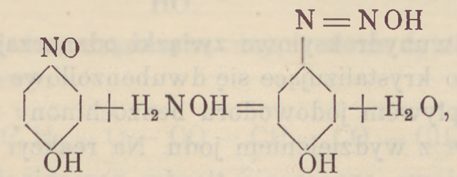
γ-Dwuketony czyli 1, 4 dwuketony, zawierające układ $CO - CH_2 - CH_2 - CO$ odznaczają się łatwością przechodzenia w pochodne furanu, pyrrolu i tiofenu, na zasadzie czego łatwo je można wykryć. Przemianę w pochodne pyrrolu można np. wyzyskać w sposób następujący. Małą próbkę badanego ciała rozpuszcza się w kwasie octowym, dodaje octanu amonowego i ogrzewa roztwór do wrzenia w ciągu pół minuty; następnie dodaje się nieco rozcieńczonego kwasu siarkowego i gotuje ponownie, jednocześnie trzymając u wylotu naczynia trzaskę drzewa sosnowego. Zabarwienie się ostatniej na czerwono wskaże na pyrrol, względnie jego pochodne, a tym samym na układ γ-dwuketonowy.

---

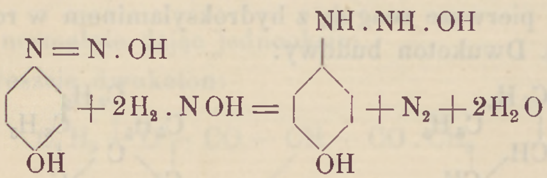
[1]) Bull. 50, 145 (1888). Ber. 20, 1004 (1887) Ann. 253, 15 (1889). Ber. 34, 3973 (1901).

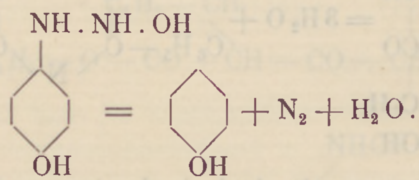
[2]) Ber. 26, 101 (1893).

p-Ketony aromatyczne czyli paradwuketony zachowują się oczywiście odmiennie od tego rodzaju dwuketonów alifatycznych. Hydroksylamin w alkalicznych roztworach działa na 1, 4 chinony li tylko jako środek redukujący, dając hydrochinony, podczas gdy chlorowodorek hydroksylaminu daje jednooksimy względnie dwuoksimy [1]. Jednooksimy reagują z alkalicznym roztworem hydroksylaminu na podobieństwo prawdziwych nitrozofenoli, dając dwuazofenole:



które jednak pod wpływem nadmiaru hydroksylaminu ulegają dalszym przemianom dając wreszcie fenole i azot [2]):





O wpływie grup, znajdujących się w ortopozycyi względem grup karbonilowych na przebieg oksimowania mówiliśmy już wyżej (str. 42).

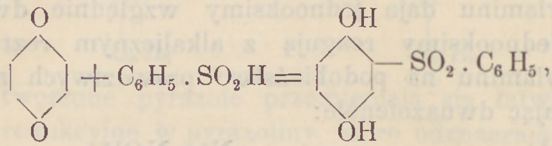
Fenilohydrazyn nie reaguje z p-chinonami szeregu benzolowego, utlenia się tylko na benzol, naftochinony

---

[1]) Ber. **20**, 613 (1887). Ber. **21**, 428 (1888). Ber. **21**, 685 (1888).
[2]) Ber. **23**, 2820 (1890).

natomiast dają jednofenilohydrazony, podczas gdy antrachinon nie reaguje z nim wcale.

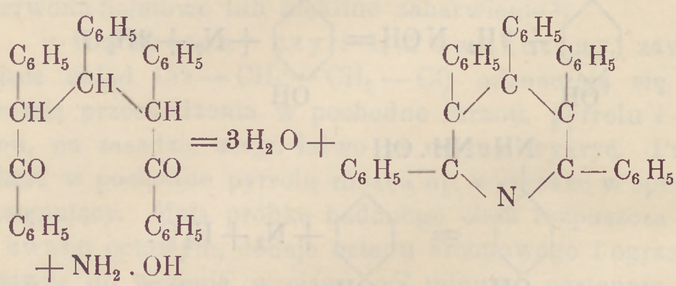
Ciekawą reakcyę na parachinony podał H i n s b e r g[1]). Badacz ten znalazł, że związki te reagują z kwasem benzolosulfinowym według schematu:



utworzone dwuhydroksylowe związki odznaczają się tem, że dają łatwo krystalizujące się dwubenzoilowe pochodne.

Pod wpływem jodowodoru benzochinony ulegają łatwo redukcyi z wydzieleniem jodu. Na reakcyi tej oparto metodę ilościową oznaczania tlenów parachinoidowych[2]).

1, 5 D w u k e t o n y badane były stosunkowo mało, podobnie jak 1, 6 i 1, 7 dwuketony. Stosownie do konstytucyi, pierwsze reagują z hydroksylaminem w rozmaity sposób[3]). Dwuketon budowy:

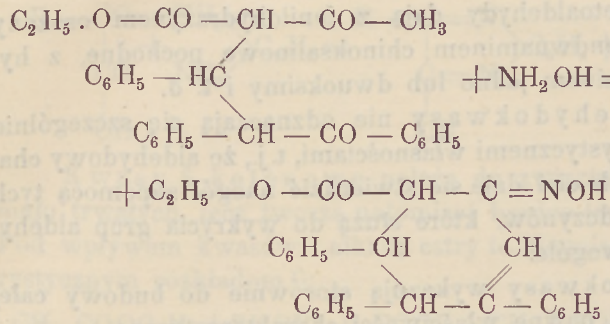


daje z jedną cząsteczką hydroksylaminu pochodną pirydynową. Dwuketon budowy:

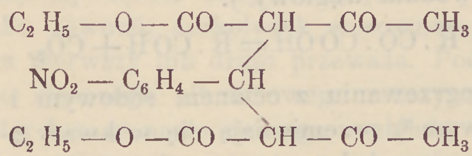
[1]) Ber. **27**, 3259 (1894). **28**, 1315 (1895). **29**, 2019 (1896).

[2]) C. r. **129**, 252 (1899).

[3]) Ber. **18**, 2579 (1885). Ber. **26**, 440 (1893). **21**, 2934 (1888). **21**, 1357 (1888). **26**, 437 (1893). **26**, 818 (1893). Ann. **275**, 50 (1893). **231**, 67 (1885). Ber. **18**, 2371 (1885). Ber. **19**, 3144 (1886). Ber. **22**, 3225 (1889). Ann. **281**, 25 (1894). **288**, 321 (1895). **297**, 113 (1897). **303**, 223 (1898). Ber. **35**, 1445 (1902).

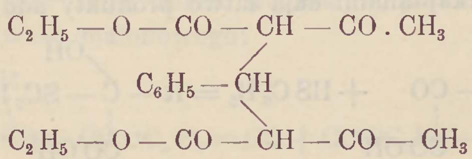


reaguje z jedną cząsteczką dając oksim cyklowy. Dwuketon budowy:

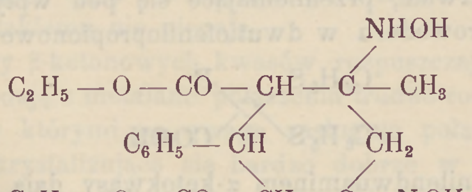


reaguje normalnie dając jednooksim.

Wreszcie dwuketon:



daje:



Ketoaldehydy zawierające układ CO.COH lub $CO.(CH_2)_x.COH$ zachowują się naogół na podobieństwo dwuketonów.

α-Ketoaldehydy dają z fenilohydrazynem osazony z o-fenilendwuaminem chinoksalinowe pochodne, z hydroksylaminem jedno lub dwuoksimy i t. d.

Aldehydokwasy nie odznaczają się szczególnie charakterystycznemi własnościami, t. j., że aldehydowy charakter tych ciał daje się stwierdzić naogół zapomocą tych samych odczynów, które służą do wykrycia grup aldehydowych wogóle.

Ketokwasy wykazują stosownie do budowy całej cząsteczki pewne właściwości charakterystyczne.

α-Ketonowe kwasy rozkładają się przy ogrzewaniu z kwasami mineralnymi rozcieńczonymi do 150⁰ na aldehydy i bezwodnik węglowy [1]):

$$R.CO.COOH = R.COH + CO_2.$$

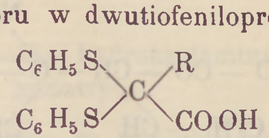
Przy ogrzewaniu z octanem sodowym i bezwodnikiem octowym [2]) przemieniają się w kwasy α-β-nienasycone, zawierające jeden atom węgla więcej:

$$R.CO.COOH + CH_3COOH = CO_2 + H_2O + RCH:CH.COOH.$$

Z merkaptanami dają łatwo produkty addycyjne:

$$\begin{array}{l} R - CO \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; COOH \end{array} + HSC_6H_5 = R - \begin{array}{c} \diagup OH \\ C \\ | \\ COOH \end{array} - SC_6H_5$$

bardzo nietrwałe, przemieniające się pod wpływem suchego chlorowodoru w dwutiofenilopropionowe kwasy [3]):



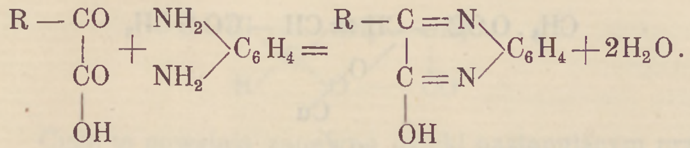
Z o-fenilendwuaminem α-ketokwasy dają hydroksychinoksalinowe pochodne:

---

[1]) Ber. **17**, 841 (1884).

[2]) Ber. **18**, 987 (1885). **19**, 1089 (1886).

[3]) Ber. **19**, 1787 (1886). **18**, 883 (1885).



Kwasy β-ketonowe należą do związków naogół mało trwałych, lecz tworzą natomiast bardzo trwałe estry. Pod wpływem kwasów i alkalij estry te ulegają charakterystycznym rozkładom[1]):

$$R.CO.CH_2.COOC_2H_5 + 2KOH = R.COOK + CH_3.COOK + C_2H_5.OH \quad 1)$$

$$R.CO.CH_2.COOC_2H_5 + H_2O(HCl) = R.COCH_3 + CO_2 + C_2H_5.OH. \quad 2)$$

Najczęściej rozkład odbywa się jednak jednocześnie według obu równań, aczkolwiek stosownie do użytego odczynnika pierwszy lub drugi przeważa. Pod wpływem np. bardzo stężonego alkoholowego rozczynu wodzianu potasu ester kwasu acetooctowego rozkłada się głównie według pierwszego równania.

Estry kwasu szczawiooctowego zdolne są jeszcze do trzeciego rodzaju rozkładu, mianowicie w temp. dochodzącej do 200° tracą tlenek węglowy[2]), przemieniając się w estry kwasu malonowego:

$$COOC_2H_5.CO.\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{C}H}-COOC_2H_5 = CO + COOC_2H_5-\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{C}H}-COOC_2H_5.$$

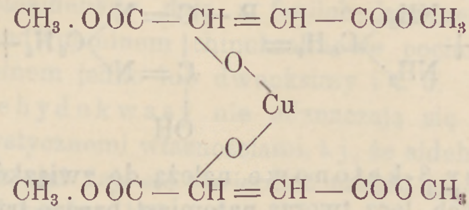
Związki typu $COOC_2H_5.CO.C(R)_2.COOC_2H_5$ rozkładowi takiemu nie ulegają.

Estry β-ketonowych kwasów rozpuszczają się w alkaliach i dają z metalami połączenia trudno rozpuszczalne, pomiędzy którymi na uwagę zasługują połączenia miedziowe, krystalizujące się bardzo dobrze w rozpuszczalnikach organicznych jak np. w benzolu:

---

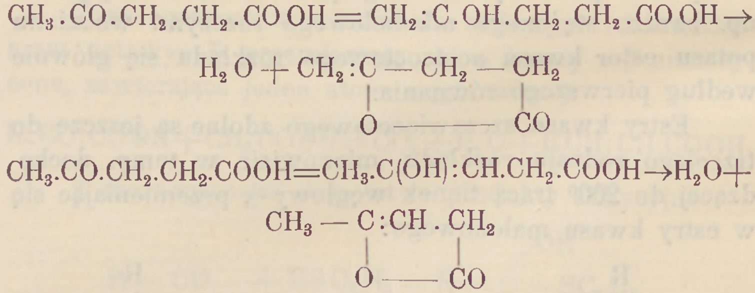
[1]) Ann. **190**, 257 (1877). Ann. **246**, 326 (1888).

[2]) Ber. **27**, 792, 1091 (1894). Ber. **28**, 811 (1895). Ber. **31**, 194 (1898). **35**, 906 (1902). Ann. **297**, 111 (1897).

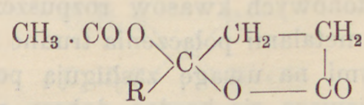


Z fenilohydrazynem β-ketonowe kwasy dają pochodne pyrazolowe, podobnie jak β-dwuketony.

K w a s y γ-k e t o n o w e należą do związków trwałych. Dopiero w temperaturze wrzenia tracą cząsteczkę wody, przemieniając się w nienasycone laktony; reakcyę tę poprzedza może przesunięcie się jednego atomu wodoru jak wykazują schematy następujące [1]):



Innej ciekawej przemianie podlegają γ-ketokwasy pod wpływem bezwodnika octowego, dają mianowicie acetylowe pochodne, prawdopodobnie o następującej budowie [2]):

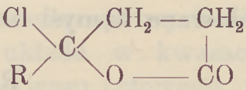


chlorek acetylu daje analogicznie chlorki, budowy:

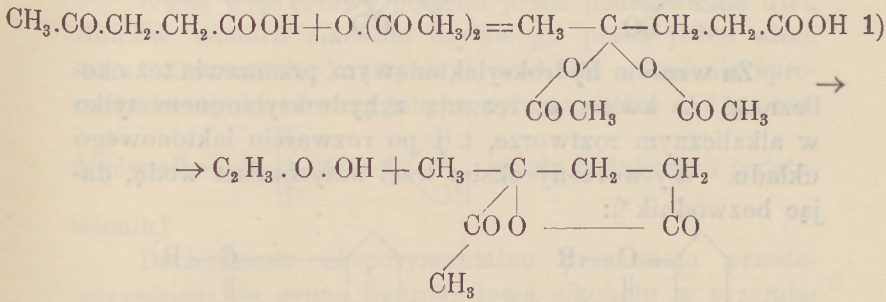
---

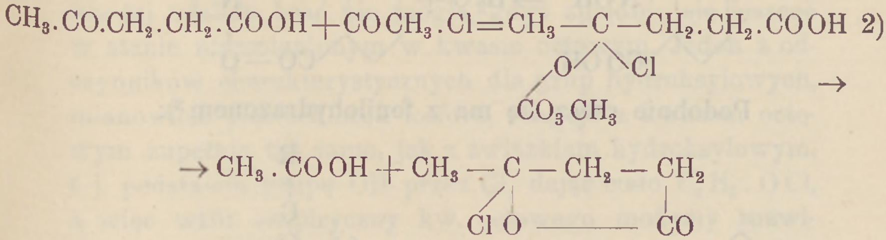
[1]) Ann. **229**, 249 (1885). Ber. **18**, 2263 (1885). **23**, 621 (1890).

[2]) Ann. **236**, 225 (1886). **256**, 314 (1890). Ber. **20**, 3191 (1887). Ber. **21**, 1523 (1888).

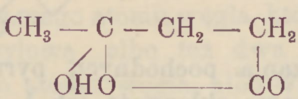


Ciała te powstają zapewne dzięki następującym przemianom:

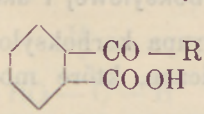




Dzięki temu zachowaniu się γ-ketonowych kw., uważano te ciała przez pewien czas jako hydroksylaktony np.:

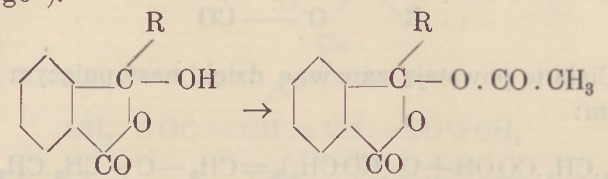


Analogicznie jak γ-ketonowe kwasy zachowują się aromatycznie o-karboksylowe kwasy budowy:

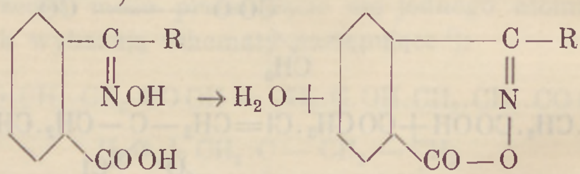


reagują one z bezwodnikami kwasowymi w ten sposób,

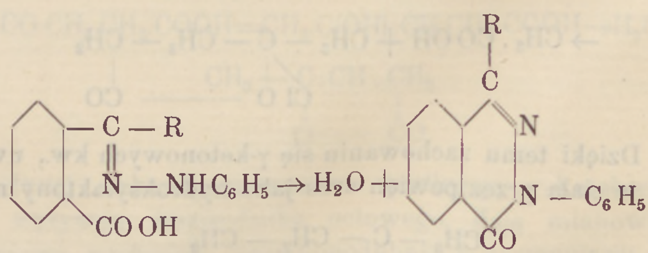
jak gdyby były zbudowane w myśl wzoru hydroksylaktonowego[1]):



Za wzorem hydroksylaktonowym przemawia też okoliczność, że kwasy te reagują z hydroksylaminem tylko w alkalicznym roztworze, t. j. po rozwarciu laktonowego układu. Wytworzony oksim traci natychmiast wodę, dając bezwodnik[2]):



Podobnie rzecz się ma z fenilohydrazonem[3]):



Do wytwarzania pochodnych pyrrolowych γ-ketokwasy mają tak samo skłonność, jak 1, 4 dwuketony.

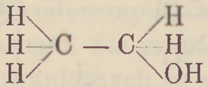
Reakcye grupy karboksylowej i układów pochodnych.

Wiadomo, że grupa karboksylowa COOH charakteryzuje kwasy organiczne, które można uważać za pro-

[1]) Ber. **14**, 1865 (1881). **29**, 1437 (1896).
[2]) Ber. **26**, 1261 (1893). Z. phys. Ch. **11**, 747 (1893).
[3]) Ber. **18**, 802 (1885).

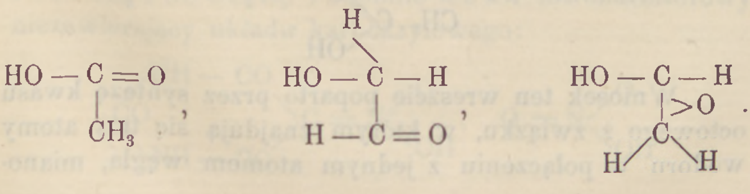
dukty utlenienia pierwszorzędowych alkoholi. Dowód obecności powyższego układu w kwasach przeprowadzono poraz pierwszy dla kwasu octowego, powstającego przez utlenienie alkoholu według równania:

$$C_2H_6O + O_2 = H_2O + C_2H_4O_2 .$$

Kwas więc octowy powstał przez podstawienie dwu atomów wodoru alkoholu etylowego przez jeden atom tlenu. Oznaczenie konstytucyi produktu utlenienia sprowadzało się do rozstrzygnięcia pytania, które z dwu wodorów alkoholu  uległy podobnemu podstawieniu?

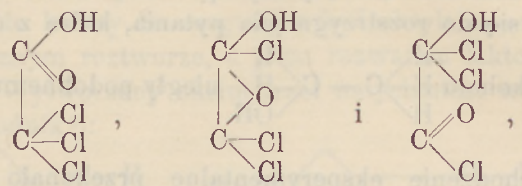
Dochodzenie eksperymentalne przekonało przedewszystkiem, że grupa hydroksylowa alkoholu w przemianie tej udziału brać nie mogła, gdyż znajduje się jeszcze w stanie niezmienionym w kwasie octowym. Jeden z odczynników charakterystycznych dla grup hydroksylowych, mianowicie pięciochlorek fosforu, reaguje z kwasem octowym zupełnie tak samo, jak z związkiem hydroksylowym, t. j. podstawia grupę OH przez Cl, dając ciało $C_2H_3 . OCl$, a więc wzór empiryczny kw. octowego możemy rozwinąć jak następuje: $C_2H_3 . O . OH$.

Wobec tego, drugi tlen wchodzący w skład kwasu octowego mógł podstawić albo dwa atomy wodoru przyczepione do tego samego atomu węgla, który stoi w związku z grupą hydroksylową, albo też dwa wodory przyczepione do drugiego atomu węgla, albo wreszcie po jednym wodorze każdego układu węglowego, czyli, że wzór kw. octowego mógł być oddany przez jeden z następujących trzech schematów:



Pomiędzy nimi rozstrzygnięto w następujący sposób. Trzy wodory kwasu octowego można przez energiczne chlorowanie podstawić przez trzy atomy chloru, przyczem powstaje kwas trójchlorooctowy, związek, zawierający jeszcze grupę hydroksylową, gdyż można wykazać jej obecność zapomocą reakcyi chlorofosforowej.

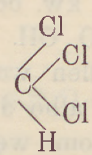
Następujące więc trzy schematy dla kwasu trójchlorooctowego są teoretycznie możliwe:



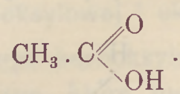
lecz dalsze badania eksperymentalne wykazały, że dwa ostatnie w rachubę nie mogą być brane. Kwas trójchlorooctowy rozszczepia się mianowicie przy gotowaniu wodnego roztworu na bezwodnik węglowy i chloroform:

$$C_2\,Cl_3\,HO_2 = C\,Cl_3\,H + CO_2.$$

Ponieważ zaś chloroform może posiadać tylko budowę:



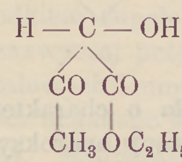
więc wnosić trzeba, że i kwas trójchlorooctowy zawiera trzy atomy chloru w połączeniu z tym samym atomem węgla, i że budowa kw. octowego przedstawia się przez wzór:



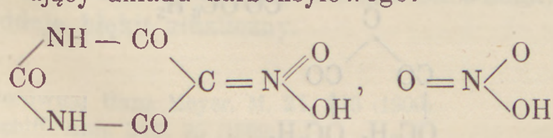
Wniosek ten wreszcie poparto przez syntezę kwasu octowego z związku, w którym znajdują się trzy atomy wodoru w połączeniu z jednym atomem węgla, miano-

wicie przez przemianę jodku metylowego w cyanek metylu, który pod wpływem alkalij przemienia się w kwas octowy: $CH_3I \rightarrow CH_3CN \rightarrow CH_3 . COOH$.

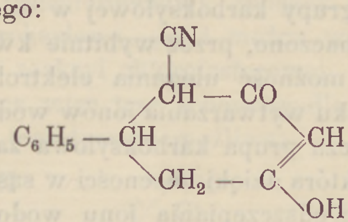
Obecność grupy karboksylowej w związku, zdradza się, jak już zaznaczono, przez wybitnie kwaśny charakter jego, t. j. przez możność ulegania elektrolitycznej dyssocyacyi, w kierunku wytwarzania jonów wodorowych. Zdolność tę zawdzięcza grupa karboksylowa zawartości grupy hydroksylowej, która dzięki obecności w sąsiedztwie grupy karbonilowej do odszczepiania jonu wodoru jest zdolną w stopniu większem, niż grupa hydroksylowa alkoholowa. Sole kwasów organicznych są przeto naogół bardzo trwałe i nie ulegają hydrolizie, podczas gdy t. zw. alkoholany łatwo regenerują alkohol i wodziany metalowe. Pomimo to kwaśny charakter badanego związku niekoniecznie zawsze jest dowodem obecności w nim grupy karboksylowej. Poznano mianowicie ciała, które grup karboksylowych nie posiadają, a jednak mają charakter słabych lub nawet silnych kwasów. W tych przypadkach zdolność grupy hydroksylowej odszczepiania wodoru pod postacią jonu, zdolność wykazywana, jak już powiedziano, także przez hydroksyl alkoholowy, potęguje się przez obecność innych t. zw. grup elektroodjemnych. Związek np.:



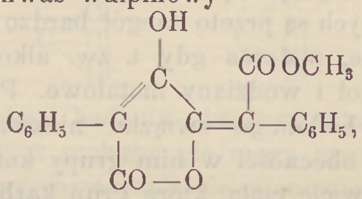
oddziaływa na podobieństwo kwasu o »sile« mniejwięcej takiej, jak kwas octowy, dzięki sąsiedztwu grup OH i $CO . CH_3$ i $COOC_2H_5$. Podobnie też kw. nitrobarbiturowy, niezawierający układu karboksylowego:

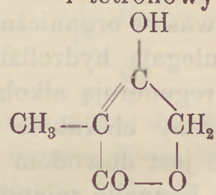


jest bardzo silnym kwasem, co staje się zrozumiałem przy porównaniu powyższego wzoru z budową kw. azotowego. Innym interesującym przykładem jest nitryl kw. fenilohydrorezorcylowego:

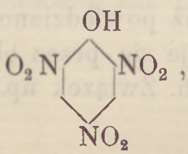


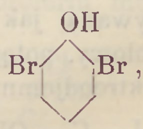
kwas wulpinowy i tetronowy

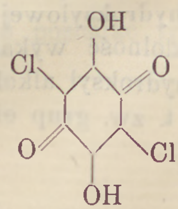




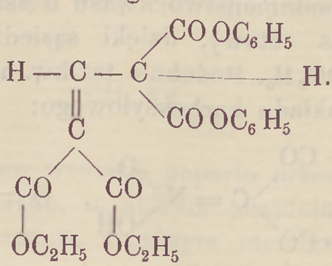
i wreszcie pochodne niektóre aromatyczne, jak kwas pikrynowy, dwubromofenol i kwas chloranilowy







Znane są też ciała o charakterze kwaśnym, które nie zawierają nawet grupy hydroksylowej, np. ester kw. dwukarboksyglutakonowego:



Z drugiej strony brak kwaśnych własności badanego związku niekoniecznie jest dowodem, że badany związek nie zawiera grupy karboksylowej, albowiem cząsteczka może zawierać obok ostatniej takie układy i tak może być zbudowaną, że zwykła zdolność odszczepiania jonu wodorowego przez grupę hydroksylową pod ich wpływem się zatraca. Do takich ciał należą przedewszystkiem aminokwasy, zawierające obok CO OH grupę NH_2 [1]). Kwaśny charakter takich związków występuje jednak natychmiast, gdy zniesie się wpływ grupy aminowej przez związanie jej z grupą metylenową, działaniem aldehydu mrówkowego [2]):

$$R\langle{}^{NH_2}_{COOH} + O = \overset{H}{\overset{|}{C}} - H = R\langle{}^{N:CH_2}_{COOH} + H_2O.$$

Przechodzimy teraz do opisu tych reakcyj głównych, które w praktyce znajdują najczęściej zastosowanie do stwierdzenia w badanym związku obecności grupy karboksylowej.

Zdolność wytwarzania niehydrolizujących się soli najłatwiej w tym celu daje się wyzyskać, chociaż, jak zaznaczono, nie jest środkiem zupełnie nieomylnym. Zobojętnianie odbywa się zazwyczaj przez dodanie teoretycznej ilości wodzianów metalowych i umożliwia skutkiem tego oznaczenie zasadowości badanego kwasu, jeżeli jego masa molekularna jest znaną. Miareczkowanie odbywa się zapomocą $^1/_{10}$ n. wodzianu sodowego lub potasowego albo barowego. Wskaźnikami mogą być fenoloftaleina, oranż metylowy, lakmoid lub lakmus, w rzadszych przypadkach (jeżeli się ma do czynienia z ciałami barwnemi) dobre usługi oddaje błękit alkaliczny.

---

[1]) Porównaj Hans Meyer. M. 21, 913 (1900).
[2]) Schiff. Ann. 310, 25 (1899).

Ponieważ kwasy organiczne zazwyczaj są »silniejsze«, niż kw. węglowy, więc do rozpoznania ich można posługiwać się faktem, że rozkładają węglan sodowy z wydzieleniem CO_2, czem się odróżniają od większości fenoli, które również powodują charakter kwaśny, aczkolwiek słabszy znacznie niż kwasy, lecz silniejszy niż alkohole. Esteryfikacya jest również środkiem cennym dla diagnozy kwasów. Ulegają one esteryfikacyi zarówno pod wpływem alkoholi w obecności kwasów mineralnych, szczególniej chlorowodorowego, jak też przez działanie chlorowcoalkilów, siarczanu dwumetylu na ich sole, lub wreszcie dwuazometanu.

Esteryfikacya zapomocą alkoholu i kwasu odbywa się zazwyczaj w ten sposób, że badany kwas rozpuszcza się w absolutnym alkoholu, oziębia roztwór do 0^0 a następnie nasyca go chlorowodorem. Otrzymany płyn wlewa się do mieszaniny wody i lodu, przyczem produkt esteryfikacyi zwykle się osadza pod postacią oleju lub kryształów, które poddaje się następnie procesom rektyfikacyjnym, jak destylacyi, krystalizacyi i t. d. W niektórych przypadkach (kw. salicylowy) esteryfikacya musi się odbywać w temperaturze wrzenia alkoholu.

Estry rozpuszczalne w wodzie wyosabnia się według Fischera i Speiera[1]) w ten sposób, że kwaśny roztwór alkoholowy zobojętnia się bezpośrednio przez kłócenie suchym węglanem potasowym, strąca rozpuszczalne sole potasowe przez dodanie eteru, przesącza, a przesącz odparowywa na kąpieli wodnej i wreszcie destyluje pozostałość w próżni.

W ostatnich czasach stosuje się także metodę esteryfikacyi podaną przez Fischera i Speiera, polegającą na gotowaniu roztworu badanego kwasu w absolutnym alkoholu (2—6-krotna ilość), zawierającym 1—5% chlorowodoru, na kąpieli wodnej w ciągu tygodnia.

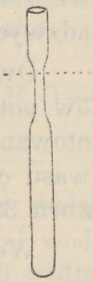
---

[1]) Ber. 28, 1150, 3252 (1895).

Metoda esteryfikacyi kwasów wychodząc z odpowiednich chlorków kwasowych odbywa się zwykle nader łatwo według równania:

$$R - CO . Cl + HO - R_1 = R . CO - OR_1 + H Cl.$$

Potrzebne do tego chlorki otrzymać można albo przez traktowanie badanego kwasu pięciochlorkiem fosforu albo lepiej, według metody H. Meyera[1]), przez działanie chlorku tionylowego. Według ostatniej postępuje się tak: 1—5 gr. kwasu (dobrze sproszkowanego, jeżeli jest ciałem stałym), oblewa się w rurze o następującej postaci, 3—5-krotną ilością chlorku tionylowego. Mieszaninę ogrzewa się nieco, przyczem wydziela się HCl i SO_2; reakcya bywa zwykle ukończoną w ciągu kilku minut i trwa tylko w rzadkich przypadkach godzinę. Następnie ogrzewa się rurę silniej, aby odparować nadmiar chlorku tionylowego (p. t. 78°). W celu usunięcia pozostających jeszcze śladów $SOCl_2$ odcina się górny koniec rury, łączy z pompą ssącą i ogrzewa rurę w kąpieli wodnej. Otrzymany chlorek kw. przemienia się następnie w ester przez dodanie jakiegokolwiek alkoholu.



Ester metylowy kwasu siarkowego może być stosowany do esteryfikacyi kwasów równie dobrze jak alkoholi i fenoli. Reakcya odbywa się według równania:

$$SO_2\left\langle\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}\right. + R . COOK = SO_2\left\langle\begin{matrix}OK\\OCH_3\end{matrix}\right. + R . COOCH_3 .$$

Z powodu wysokiego punktu wrzenia tego odczynnika, esteryfikacya może się odbywać w naczyniach otwartych, co odróżnia tę metodę korzystnie od metody alkilowania zapomocą jodków alkilów działaniem na sole srebrowe, ołowiowe lub potasowcowe. Stosując jodki alkilów operować należy o ile możności z chloroformem, ete-

[1]) M. 22, 109, 415, 777 (1901).

rem lub acetonem, jako rozpuszczalnikiem, nie zaś z alkoholem.

Najnowsza metoda esteryfikacyi wynalezioną została przez Pechmanna[1]. Polega ona na tem, że grupy hydroksylowe[2], a więc i karboksylowe reagują z dwuazometanem według równania:

$$R . CO OH + CH_2 . N_2 = R CO OC H_3 + N_2 ,$$

$$R - OH + CH_2 . N_2 = R - O CH_3 + N_2 .$$

Ujemną stronę tej metody stanowi okoliczność, że dwuazometan jest ciałem nader trującem, co zmusza do nadzwyczajnych ostrożności przy eksperymentowaniu.

Dwuazometan otrzymuje się przez działanie wodzianów potasowców na nitrozometylouretan. W celu przygotowania ostatniego postępuje się tak: Ester etylowy kwasu chloromrówkowego wpuszcza się kroplami do roztworu 33%-owego dwu cząsteczek metylaminu.

Według równania:

$$2 NH_2 . CH_3 + Cl . CO OC_2 H_5 = NH_2 . CH_3 . HCl + N\begin{cases} H \\ CH_3 \\ CO OC_2 H_5 \end{cases}$$

wytwarza się metylouretan. Po oddzieleniu od wodnego roztworu chlorowodorku metylaminu i wysuszeniu, rozpuszcza się metylouretan w tej samej objętości suchego eteru i traktuje tlenkami azotu, otrzymanymi w zwykły sposób z kwasu azotowego i arsenawego. Płyn należy dobrze ochłodzić i dopływ tlenków azotu przerwać, gdy barwa płynu stanie się brudno-szarą. Otrzymany płyn przemywa się naprzód wodą, następnie słabym roztworem

---

[1]) Ber. 27, 1888 (1894). 28, 856, 1624 (1995). 31, 64, 501 (1898).

[2]) Alkohole zmieniają się pod wpływem dwuazometanu powolniej, niż fenole.

sody i wreszcie suszy stopionym siarczanem sodowym. Powstaje w ten sposób nitrozometylouretan, budowy:

$$N\begin{matrix} \diagup NO \\ -CH_3 \\ \diagdown CO\,OC_2H_5 \end{matrix}$$

Eterowy roztwór tego ciała przerabia się według przepisu Hantzscha i Lehmanna[1]) w sposób następujący. Do możliwie stężonego roztworu wodzianu potasowego, ochłodzonego do 0°, dodaje się stopniowo roztworu eterowego nitrozometylouretanu, skutkiem czego wydziela się sól potasowa wodzianu dwuazometanu:

$$CH_3 . N\begin{matrix} \diagup NO \\ \diagdown CO\,OC_2H_5 \end{matrix} + 3\,KOH = K_2CO_3 + C_2H_5 . H_2O +$$
$$+ CH_3N{:}N . OK + H_2O.$$

Nie wyosabniając otrzymanych kryształków dodaje się większą ilość eteru i potem ostrożnie, kroplami wody, skutkiem czego zachodzi rozkład wspomnianej soli według równania:

$$CH_3 . N{:}N . OK = CH_2\begin{matrix} \diagup N \\ \| \\ \diagdown N \end{matrix} + KOH,$$

a utworzony dwuazometan rozpuszcza się z barwą żółtą w eterze. W roztworze tym oznacza się zawartość dwuazometanu jodometrycznie, posługując się faktem zauważonym przez Pechmanna, że dwuazometan daje z jodem jodek metylenu i azot:

$$CH_2{:}N_2 + I_2 = CH_2I_2 + N_2$$

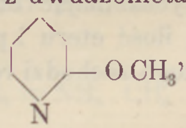
z ilości wydzielonego azotu, sądzi się o ilości $CH_2 . N_2$ zawartej w danej ilości roztworu eterowego. Rozkład ten wykonywa się w azotometrze, używając jodu w roztworze eterowym, w ilości wystarczającej do całkowitego rozkładu dwuazometanu.

---

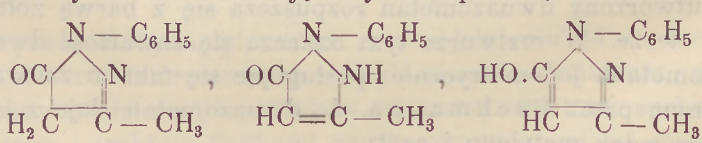
[1]) Ber. 35, 901 (1902).

Metylowanie dwuazometanem odbywa się nader łatwo i szybko w zwykłej temperaturze. Najlepiej operować w roztworze eterowym. Roztwór eterowy dwuazometanu dodaje się stopniowo do roztworu eterowego kwasu tak długo, jak zachodzi gwałtowne wydzielanie się azotu. Nadmiar CH_2N_2 usuwa się przez dodanie nieco kwasu karbonowego i wreszcie nadmiar ostatniego przez wodny roztwór węglanu sodowego.

Metoda esteryfikowania zapomocą dwuazometanu może mieć wielkie znaczenie dla badania związków t. zw. tautomerycznych, albowiem podstawianie wodoru przez grupę metylową odbywa się w warunkach niemal zupełnie wykluczających przekształcenie pod wpływem odczynnika. Z pomiędzy licznych przykładów badanych przez Pechmanna przytoczymy kilka.

1-Pyridon, któremu jedni przypisywali wzór hydroksylowy a inni ketonowy, daje z dwuazometanem w roztworze eterowym eter tlenowy: , z czego należy wnosić, ze wzór hydroksylowy reprezentuje budowę 1-pyridonu[1]).

Pyrazolon formułują zwykle zapomocą wzoru I:



I, II, III

aczkolwiek wzory II i III także były dyskutowane. Z dwuazometanem pyrazolon reaguje bardzo gwałtownie, wytwarzając głównie eter metylowy, zgodnie z wzorem III, podczas gdy eter azotowy (antipiryna) występuje przytem tylko w bardzo małych ilościach.

Ester kwasu acetooctowego reaguje z dwuazometa-

[1]) Ber. 28, 1624 (1895).

nem bardzo powolnie; powstaje przytem ester kwasu β-metoksyizokrotonowego:

$$\begin{array}{c} CH_3 - C - OCH_3 \\ \| \\ C_2H_5O_2 - C - H \end{array}$$

Pomimo to, Pechmann[1]) zalicza ester kwasu acetooctowego do ketonów, gdyż metylowanie w danym przypadku odbywa się jak wspomniano bardzo powolnie, skutkiem tego, że związek hydroksylowy wytwarza się stopniowo, jako produkt przekształcenia związku ketonowego. Wogóle reakcya z dwuazometanem uważaną być może tylko wtedy za rozstrzygającą, gdy odbywa się szybko.

Układem pokrewnym grupie karboksylowej jest układ bezwodnikowy, który można uważać jako rezultat podstawienia atomu wodoru grupy hydroksylowej, zawartej w grupie karboksylowej, przez rodnik kwasowy czyli acylowy, np.:

$$CH_3CO(OH) \rightarrow CH_3CO.O.COCH_3.$$

Bezwodniki kwasowe odznaczają się szeregiem charakterystycznych reakcyj, które mogą służyć do ich diagnozy. Zachowanie się ich względem alkoholi było przedmiotem licznych studyów, których rezultatem przedewszystkiem jest, że tak zwane bezwodniki wewnętrzne, pochodne kwasów dwu lub polikarbonowych zachowują się zasadniczo odmiennie od bezwodników t. zw. acyklowych. Pierwsze dają zazwyczaj kwaśne estry w myśl równania:

$$R\left\langle\begin{array}{l} CO \\ CO \end{array}\right\rangle O + \begin{array}{c} H \\ | \\ OCH_3 \end{array} = R\left\langle\begin{array}{l} COOH \\ COOCH_3 \end{array}\right. ,$$

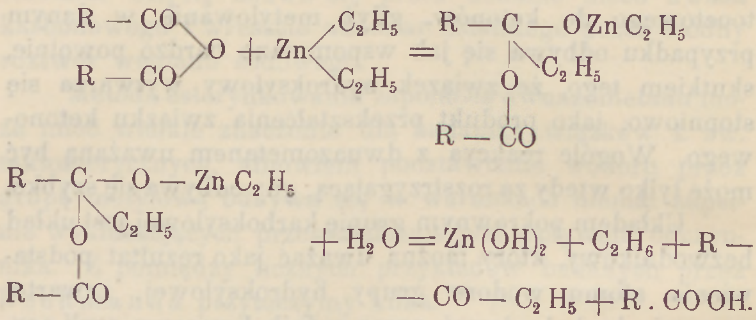
a drugie równe ilości cząsteczek wolnego kwasu i estru:

$$\begin{array}{l} R - CO \\ R_1 - CO \end{array}\!\!\!\rangle O + \begin{array}{c} H \\ | \\ OCH_3 \end{array} = \begin{array}{l} R - COOH \\ R_1COOCH_3 \end{array}.$$

[1]) L. c.

Reakcya odbywa się zazwyczaj w temperaturze zwykłej i jest, jak widzimy, odwróceniem poprzednio omówionej reakcyi oznaczenia grupy hydroksylowej przez acylowanie.

Z cynkiem etylowym bezwodniki reagują w sposób charakterystyczny, dając przez addycyę ciało, które pod wpływem wody rozkłada się dając keton, kwas i etan:



Inną reakcyę zawdzięczamy Miolattiemu[1]), która polega na tem, że bezwodniki kwasowe alifatyczne, a jak wykazał Lach[2]) dawniej także aromatyczne, dają z hydroksylaminem kwasy hydroksamowe, ogólnej budowy

$$R - C(=NOH) - OH,$$ np.:

$$(CH_3 . CO)_2 O + H_2 N OH . HCl = H Cl + HO CO OH_3 +$$
$$+ CH_3 . C(NO H) . OH.$$

Reakcya zapewne idzie jeszcze dalej, t. j. że utworzony kwas hydroksamowy w obecności nadmiaru bezwodnika przemienia się w pochodną acetylową:

$$CH_3 . C(=NO H) - O - CO CH_3 .$$

Praktyczne wykonanie tej reakcyi jest następujące: 1 cząsteczkę suchego, sproszkowanego chlorowodorku hy-

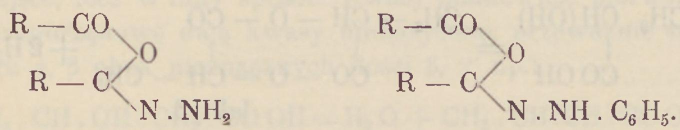
---

[1]) Ber. **25**, 699 (1892).

[2]) Ber. **16**, 1781 (1883).

droksylaminu zadaje się dwiema cząsteczkami bezwodnika i ogrzewa mieszaninę z chłodnicą zwrotną do wrzenia. Reakcyi towarzyszy wydzielanie się chlorowodoru. Z chwilą gdy HCl przestanie się wydzielać, reakcyę można uważać za ukończoną, płyn wtedy się ochładza, rozcieńcza wodą, zobojętnia węglanem sodowym i zadaje nadmiarem octanu miedziowego, który daje strąt zielono zabarwiony zasadowej soli miedziowej kwasu hydroksamowego. Po wysuszeniu ostatniej, zawiesza się ją w alkoholu i rozkłada siarkowodorem. Przez odparowanie przesączu od CuS wyosobnia się kw. hydroksamowy w stanie wolnym.

Analogiczną do poprzedniej jest reakcya bezwodników kwasowych z wodzianem hydrazynu i z fenilohydrazynem. Bezwodniki alifatyczne dają przytem t. zw. α-hydrazydy:



a aromatyczne β-hydrazydy:

R — CO — NH
| względnie
R — CO — NH

R — CO — NH
|
R — CO — N — C_6H_5.

Wreszcie wspomnimy o reakcyi łatwo i szybko dającej się wykonać, której jednak nie można uważać za zupełnie pewną, gdyż dają ją nietylko bezwodniki, lecz i kwasy, jak kw. winny, cytrynowy, a także gliceryna, oksamid, dekstryna, glukoza i t. d., mianowicie o reakcyi ftaleinowej. Polega ona na tem, że bezwodniki kwasowe dają przy ogrzewaniu z rezorcyną ciała, rozpuszczające się w alkaliach z barwą żółtą, przyczem roztwór odznacza się mniej lub więcej silną fluorescencyą. Reakcya ta zauważoną była po raz pierwszy dla bezwodnika ftalowego, który w rzeczonych warunkach daje barwik zwany fluoresceiną. Ogrzewanie samo z rezorcyną niezawsze wy-

starcza, w tych razach reakcyę się ułatwia przez dodanie małej ilości chlorku cynkowego.

Obecność grupy hydroksylowej w związku obok grupy karboksylowej umożliwia szereg reakcyj, które również mogą mieć wartość diagnostyczną z jednej strony dla układu CO OH, z drugiej dla OH, albo wreszcie dla obu. Stosownie do konstytucyi tych ciał, t. zw. hydroksykwasów, rozróżniamy α, β, γ i t. d. hydroksykwasy. Pierwsze, ogólnej budowy:

$$R - CH_2 . OH - COOH \quad \text{względnie} \quad (R)_2 . CH . OH . COOH$$

odznaczają się tem, że łatwo odszczepiają elementy wody, tworząc bezwodniki, przy wytworzeniu których współdziałają zarówno grupy karboksylowe jak i hydroksylowe dwu cząsteczek:

$$2 \begin{array}{l} CH_3 . CH(OH) \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 - CH - O - CO \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad\quad\quad\; | \\ CO - O - CH - CH_3 \end{array} + 2 H_2O$$

laktyd

$$2 \begin{array}{l} CH_2 . OH \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 - O - CO \\ | \quad\quad\quad\quad\; | \\ CO - O - CH_2 \end{array} .$$

Że wzory te są w istocie słuszne, o tem przekonywa okoliczność, że tego rodzaju bezwodniki, zwane też laktydami, nader łatwo pod wpływem alkalij odtwarzają oksykwasy.

α-Oksykwasy, zawierające grupę hydroksylową trzeciorzędową ogólnej budowy:

$$(R)_2 . C \begin{array}{l} \diagup OH \\ - COOH \end{array}$$

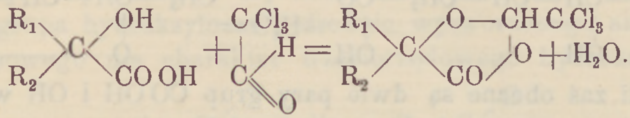
laktydów nie dają.

Ważną reakcyą α-oksykwasów jest reakcya t. zw. chloralidowa, odkryta przez Wallacha[1]). Przy ogrze-

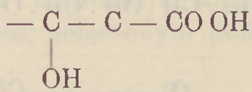
---

[1]) Ann. **193**, 35 (1878). Schiff. **31**, 1305 (1898)

waniu z bezwodnym chloralem do 100—160° związki te dają chloralidy, według wzoru:



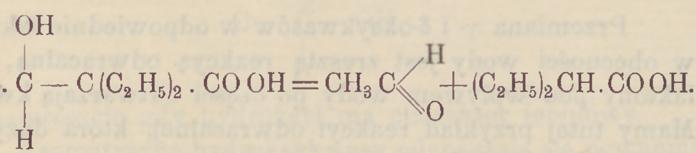
Oksykwasy, zawierające grupę hydroksylową w β-pozycyi ogólnego wzoru



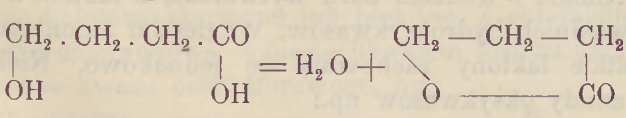
nie dają bezwodników podobnych do laktydów. Odszczepienie wody w tych przypadkach wprawdzie także ma miejsce, lecz w inny sposób. Kwasy mianowicie pierwszo- i drugorzędowe dają kwasy nienasycone, przeważnie szeregu α, β obok nieznacznych ilości β, γ, np.:

$$CH_3 . CH . OH . CH_2 . CO\,OH = H_2O + CH_3 . CH{:}CH . CO\,OH,$$

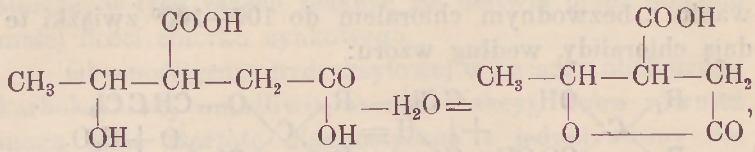
podczas gdy kwasy trzeciorzędowe ulegają rozszczepieniu na aldehyd i kwas:



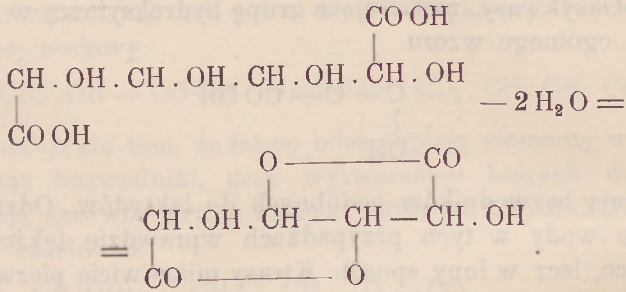
γ-oksykwasy naogół są bardzo nietrwałe, tracą z łatwością wodę, przemieniając się w t. zw. γ-laktony, np.:



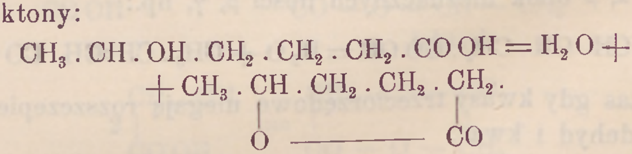
Skłonność do odszczepiania cząsteczki wody przez γ-oksykwasy jest tak wielka, że odbywa się nawet w wodnych roztworach w temperaturach zwykłych. Wielowartościowe kwasy tego szeregu dają t. zw. kwasy laktonowe:



jeżeli zaś obecne są dwie pary grup COOH i OH w pozycyi γ, wytwarzać się mogą dwulaktony:

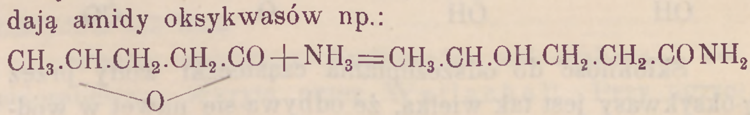


Podobnie zachowują się δ-oksykwasy, i one dają łatwo δ-laktony:



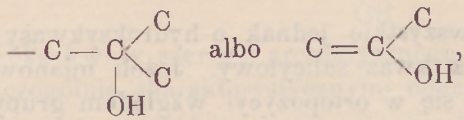
Przemiana γ- i δ-oksykwasów w odpowiednie laktony w obecności wody jest zresztą reakcyą odwracalną, t. j. laktony pod wpływem wody po części odtwarzają kwasy. Mamy tutaj przykład reakcyi odwracalnej, która dąży do wytworzenia układu złożonego z kilku ciał, znajdującego się wreszcie w stanie równowagi dynamicznej.

Alkalia i wodzian baru wytwarzają z laktonów sole odpowiednich hydroksykwasów. Względem amoniaku nie wszystkie laktony zachowują się jednakowo. Niektóre dają amidy oksykwasów np.:

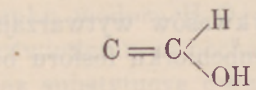


które niekiedy z łatwością przemieniają się w imidy, dzięki reakcyi pomiędzy grupą NH_2 i OH z wydzieleniem

cząsteczki wody. Hans Meyer[1]) pod tym względem grupuje oksykwasy, względnie ich laktony w sposób następujący. Wytworzenie się imidów zachodzi z łatwością, gdy grupa hydroksylowa pośrednio wytworzonego amidu kwasowego ma charakter trzeciorzędowego hydroksylu:



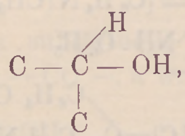
gdy ma charakter hydroksylu drugorzędowego i jest w związku z węglem, połączonym podwójnie z następnym węglem:



Reakcya z amoniakiem natomiast wcale nie zachodzi, albo prowadzi do mniej lub więcej nietrwałego amidu kwasowego, gdy hydroksyl jest pierwszorzędowym:

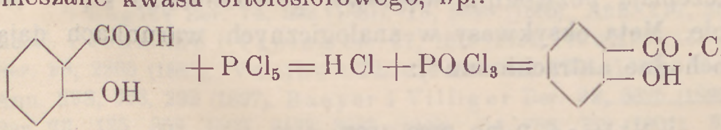
$$— CH_2 — OH,$$

albo gdy jest drugorzędowym i znajduje się w układzie nasyconym:



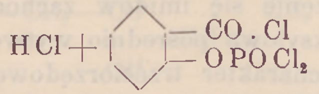
albo wreszcie gdy hydroksyl ma charakter fenolowy.

Aromatyczne hydroksykwasy odznaczają się pewnemi specyalnemi reakcyami, na które jeszcze zwrócimy uwagę. o-Hydroksykwasy tego szeregu dają z $FeCl_3$ silne zabarwienie fioletowo-czerwone lub błękitne. Z chloralem dają reakcyę chloralidową. Z pięciochlorkiem fosforu dają estry mieszane kwasu ortofosforowego, np.:



[1]) M. 20, 717 (1899).

wytworzony chlorek kwasowy reaguje w dalszym ciągu z tlenochlorkiem fosforu:



Nie wszystkie jednak o-hydroksykwasy zachowują się tak, jak kwas salicylowy. Jeżeli mianowicie wodór znajdujący się w ortopozycyi względem grupy hydroksylowej podstawiony jest przez jakikolwiek rodnik, wtedy reakcya z pięciochlorkiem fosforu odbywa się w sposób normalny.

Anilidy o-hydroksykwasów wytwarzają z dwumetyloaniliną w obecności tlenochlorku fosforu barwiki szeregu zieleni malachitowej [1]):

$$3\ C\begin{cases} C_6H_4 . OH \\ = O \\ NH . C_6H_5 \end{cases} + 6\,C_6H_5N(CH_3)_2 + 2\,POCl_3 =$$

$$3\ C\begin{cases} C_6H_4 . OH \\ = [C_6H_4N(CH_3)_2]_2 \\ NH . C_6H_5 \end{cases} + P_2O_5 + 6\,HCl\,;$$

$$C\begin{cases} C_6H_4 . OH \\ = [C_6H_4 . N(CH_3)_2]_2 \\ NH . C_6H_5 \end{cases} + 2HCl = C\begin{cases} C_6H_4 . OH \\ — C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 = N(CH_3)_2 . Cl \end{cases} + C_6H_5NH_2.HCl.$$

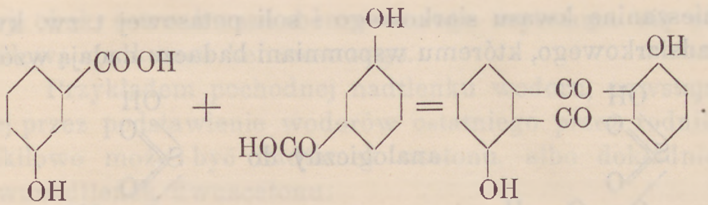
Meta i p-hydroksykwasy dają w analogicznych warunkach auraminy, względnie dwualkilobenzofenony.

Przy ogrzewaniu do temperatur wyższych z kwasami lub zasadami o-hydroksykwasy, stosunkowo łatwo odszczepiają bezwodnik węglowy, przemieniając się w fenole. Meta oksykwasy w analogicznych warunkach dają pochodne antrachinonu [2]):

---

[1]) Nölting. B. **30**, 2589 (1897).

[2]) Liebermann i Kostanecki. B. **18**, 2142 (1885).



p-Hydroksykwasy szeregu aromatycznego nie odznaczają się szczególnie charakterystycznymi odczynami.

N a d t l e n k i, n a d t l e n o k w a s y i n a d k w a s y [1]). Ciała te badano gruntowniej dopiero w nowszych czasach. Można je uważać jako pochodne wody utlenionej czyli nadtlenku wodoru $H_2O_2 = H - O . O - H$. Nadtlenki w tym oświetleniu są pochodne nadtlenku wodoru powstające przez substytucyę dwu atomów wodoru przez rodniki alkilowe albo acylowe:

$$R - (O - O) - R$$

nadtlenokwasy zaś mają ogólny wzór:

R — CO — (O — O) — CO — R
| |
COOH   COOH

powstają więc przez substytucyę obu atomów wodoru H_2O_2 przez rodniki R — CO —, a wreszcie nadkwasy przez
|
COOH

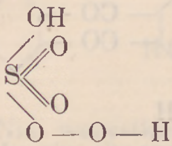
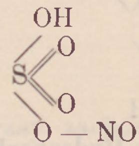
substytucyę jednego wodoru H_2O_2 przez grupę acylową:

$$R - CO - (O - O) H.$$

Bliższe zbadanie ciekawych tych ciał zawdzięczamy B a e y e r o w i i V i l l i g e r o w i, którzy badali wpływ t. zw. odczynnika C a r o na wielką ilość ciał. Odczynnik ten jest

[1]) L e g l e r Ber. **14**, 602 (1881). **18**, 3343 (1885). Ann. **217**, 383 (1883). P e c h m a n n i V a n i n o Ber. **27**, 1510 (1894). W o l f f e n s t e i n Ber. **28**, 2265 (1895). V a n i n o i T h i e l e Ber. **29**, 1724 (1896). N e f. Ann. **298**, 328, 292 (1897). B a e y e r i V i l l i g e r Ber. **32**, 3625 (1899). Ber. **33**, 125, 858, 1569, 2479, 3387 (1900). **34**, 738, 762 (1901). **35**, 3038 (1902).

mieszaniną kwasu siarkowego i soli potasowej t. zw. kw. nadsiarkowego, któremu wspomniani badacze nadają wzór:

 analogiczny do .

Przygotowanie odczynnika jest następujące:

11 gr. stężonego kw. siarkowego ściera się z 10 gr. soli potasowej kwasu nadsiarkowego, po 10 minutach dodaje się 30 sproszkowanego siarczanu potasowego. Po zmieszaniu otrzymuje się suchy proszek, który może być stosowany do utlenienia bezpośrednio. Płynny odczynnik otrzymuje się przez rozpuszczenie 1 części nadsiarczanu potasu w 3 częściach rozcieńczonego kwasu siarkowego (3 części stężonego kwasu siarkowego i 1 część wody).

Oprócz metody utleniania zapomocą powyższego odczynnika, której zastosowanie poznamy poniżej na przykładzie, nadtlenki można też otrzymać wychodząc z wody utlenionej. Nadtlenek benzoilowy:

$$C_6H_5 . CO . O_2 . CO . C_6H_5$$

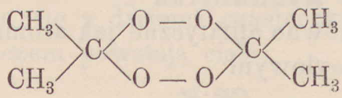
otrzymano np. w sposób następujący. 100 cm^3 kupnego 10% roztworu nadtlenku wodoru kłóci się z roztworem wodzianu sodowego i chlorkiem benzoilu, przyczem niebawem powstaje osad biały, krystalizujący się w nieco rozcieńczonym alkoholu w bezbarwnych pryzmatach o p. t. 103·5. W podobny sposób można otrzymać nadtlenki bardzo wielu acylowych grup [1]). Nadtlenki tego rodzaju rozkładają się pod wpływem alkoholanu potasowego według równania:

$$C_6H_5 . CO . O . O . CO . C_6H_5 + NaOC_2H_5 =$$
$$= C_6H_5 . CO . O . ONa + C_6H_5 . COOC_2H_5,$$

[1]) Brodie. Ann. Supl. 3, 217 (1894). Sonnenschein M. 7, 522 Pechmann i Vanino loco cit.

t. j. obok estru kwasu benzoesowege wytwarza się sól sodowa nadkwasu benzoesowego.

Przykładem pochodnej nadtlenku wodoru, powstającej przez podstawienie wodorów ostatniego przez rodniki alkilowe może być nadtlenek acetonu, albo dokładniej dwunadtlenek dwuacetonu:



powstający przez utlenienie acetonu odczynnikiem Caro. Reakcya odbywa się nadzwyczajnie łatwo, wystarcza dodać 1 ccm odczynnika do kilku kropel acetonu i chłodzić dobrze. Natychmiast wydzielają się kryształki, topiące się w temperaturze 132—133°.

Reakcye grupy aminowej i układów pokrewnych.

Jak wiadomo, zasady organiczne, zawierające azot, uważać można za pochodne amoniaku, w którym jeden, dwa lub trzy atomy wodoru zostały podstawione przez rodniki jedno- lub wielowartościowe. Budowa tych ciał wypływa z przebiegu ich syntez. Zadaniem naszem będzie przedstawić metody w praktyce najczęściej używane, pozwalające wykrycie grup aminowych wszystkich rzędów.

Układ $C — NH_2$, charakteryzujący zasady pierwszorzędowe, wykryć można zapomocą kilku bardzo ścisłych reakcyj.

Reakcya izonitrylowa albo karbylaminowa [1]) polega na tem, że zasady pierwszorzędowe pod wpływem chloroformu w alkalicznym roztworze przemieniają się w izonitryle, związki o nader przykrym zapachu:

$$R . NH_2 + CHCl_3 + 3KOH = R . NC + 3KCl + 3H_2O.$$

[1]) Hofmann Ber. 3, 767 (1870).

Praktyczne wykonanie tej reakcyi jest następujące. Małą ilość badanej zasady rozpuszcza się w alkoholu, zadaje roztworem alkoholowym wodzianu potasu, a następnie, po dodaniu kilku kropel chloroformu, zlekka ogrzewa. Reakcyę tę dają także, acz w znacznie słabszym stopniu, niektóre amidy kwasowe.

Reakcya Michaelisa[1]).

Zasady zarówno alifatyczne jak aromatyczne, reagują z chlorkiem tionylowym:

$$SO\,Cl_2 + 3R\,.\,NH_2 = R\,.\,N{:}SO + 2R\,.\,NH_3\,Cl$$
$$SO\,Cl_2 + C_6H_5NH_2\,.\,HCl = C_6H_5\,.\,N{:}SO + 3HCl.$$

Różnica w zachowaniu się zasad alifatycznych i aromatycznych polega tylko na tem, że podczas gdy chlorowodorki lub sole wogóle pierwszych nie reagują z chlorkiem tionylowym, ostatnie reagują nawet pod postacią połączeń z kwasami. Reakcya odbywa się najlepiej w obecności suchego benzolu w temperaturze kąpieli wodnej. Pod wpływem alkalij tionylaminy rozkładają się odtwarzając zasadę:

$$C_6H_5\,.\,N{:}SO + 2NaOH = C_6H_5NH_2 + Na_2SO_3\,.$$

Wytrzymałość na działanie wody jest zmienna; niektóre tionyloaminy rozkładają się pod wpływem działania nawet zimnej wody, inne jak $(CH_3)_3\,.\,C_6H_2\,.\,N{:}SO$ mogą być destylowane w parze wodnej. Zdolność reagowania grup pierwszorzędowych aminowych z chlorkiem tionylowym jest jednak zależna od budowy całej cząsteczki. Wprowadzenie na miejsce atomów wodoru rdzeniowych aniliny atomów chloru, bromu, jodu, fluoru lub grup nitrowych niema wpływu na normalny przebieg reakcyi: chloronitroniliny, nitraniliny i t. d. dają odpowiednie tionylaminy. Natomiast aminofenole z chlorkiem tionylowym nie reagują, a otrzymują tę zdolność dopiero po zastąpie-

---

[1]) Ann. **274**, 179 (1893).

niu wodoru grupy hydroksylowej przez rodnik alkilowy; p-anizydyna więc reaguje dając związek:

$$OCH_3 . C_6H_4 . N:SO.$$

To samo spostrzeżono w przypadku aminokwasów, z $SOCl_2$ reagują tylko estry. Aromatyczne meta- i paradwuaminy łączą się z dwiema cząsteczkami chlorku tionylowego, przyczem powstają ciała:

$$C_6H_4\langle{}^{N:SO}_{N:SO},$$

ortodwuaminy zaś dają piazotiole:

$$C_6H_4\langle{}^{N}_{N}\rangle S.$$

Analogicznie zachowują się dwuaminy szeregu dwufenilowego.

Drugorzędowe aminy alifatyczne dają z chlorkiem tionylowym połączenia zbudowane na podobieństwo pochodnych mocznikowych, które opierają się działaniu rozkładowemu wody i alkalij, lecz nie wytrzymują działania kwasów. Aromatyczne zasady i mieszane nie reagują wcale z tym odczynnikiem, podobnie jak i trzeciorzędowe zasady wogóle.

R e a k c y a g o r c z y c z n a. Zasady pierwszo- i drugorzędowe reagują z siarczkiem węgla wytwarzając sole kwasów alkilosulfokarbaminowych, z pomiędzy których tylko pochodzące od zasad pierwszorzędowych mogą rozkładać się pod wpływem czynników odciągających siarkę na olejki gorczyczne:

$$CS_2 + 2R . NH_2 = CS\langle{}^{NH - R}_{SH - NH_2 . R}$$

$$CS_2 + 2\,{R_1 \atop R_2}\!\!>\!NH = CS\!<\!{NR_2 . R_1 \atop SH\,NH\,R_1\,R_2}$$

$$CS\!<\!{NH\,R \atop SH . NH_2\,R} = CS = NR + SH_2 + NH_2\,R.$$

Praktyczne wykonanie tej reakcyi jest następujące. Kilka centygramów badanej zasady rozpuszcza się w alkoholu, zadaje roztwór mniejwięcej tą samą ilością siarkowodoru i odparowuje część alkoholu. Pozostały płyn ogrzewa się z małą ilością chlorku rtęciowego [1]. Jeżeli mieliśmy do czynienia z pierwszorzędową zasadą, natychmiast będzie można zauważyć silny zapach olejku gorczycznego.

Obok powyższych metod charakteryzujących wyłącznie zasady pierwszorzędowe, znamy takie, które wskazują jednocześnie na drugo- i pierwszorzędowe. Polegają one na tem, że wodory grupy aminowej NH_2 i imidowej NH łatwo podstawiają się przez rodniki kwasowe. Najczęściej stosowanym rodnikiem jest acetyl, rzadziej benzoil i rodniki kwasów sulfonowych aromatycznych.

Acetylowanie zasad pierwszorzędowych i drugorzędowych odbywa się nader łatwo i może być osiągnięte często nawet przez działanie kwasu octowego, szczególnie w przypadku zasad pierwszorzędowych. Wystarcza gotowanie roztworu octanu badanej zasady z kwasem octowym pod chłodnicą zwrotną, oddestylowanie większej części kwasu octowego i krystalizowanie pozostałości w wodzie lub innym odpowiednim rozpuszczalniku.

Zapomocą bezwodnika octowego można acetylować nawet w roztworze wodnym. W tym celu dodaje się do wodnego roztworu badanej zasady octanu sodowego a następnie w małych porcyach bezwodnika octowego, jednocześnie chłodząc i kłócąc płyn.

---

[1] Należy się wystrzegać zbyt wielkiego nadmiaru sublimatu, który mógłby spowodować rozkład olejku gorczycznego.

P a w l e w s k i [1]) zaleca do acetylowania kwas tiooctowy, który powoduje acetylowanie w temperaturze zwykłej nader szybko:

$$R . NH_2 + CH_3 . CO SH = R . NH . CO CH_3 + H_2 S.$$

Wprowadzenie dwu grup acetylowych na miejsce obu wodorów grupy aminowej udaje się niekiedy pod wpływem chlorku acetylu lub bezwodnika octowego [2]), przyczem konstytucya cząsteczki nie jest bez wpływu. Ortosubstytuowane aminy aromatyczne stosunkowo łatwo dają dwuacetylowe pochodne.

Należy jeszcze dodać, że znane są zasady, które acetylowaniu się nie poddają np. o-nitrobenzyloortonitroanilina, p-nitrobenzyloortonitroanilina, o-oksybenzyloortonitroanilina [3]).

B e n z o i l o w a n i e odbywa się najlepiej przez ogrzewanie z bezwodnikiem kwasu benzoesowego (niekiedy wymagana jest temperatura 200°).

Doskonałym odczynnikiem na pierwszorzędowe i drugorzędowe aminy jest c h l o r e k k w a s u b e n z o l o s u l f o n o w e g o, zalecany przez H i n s b e r g a [4]). Reakcya odbywa się w roztworze wodnym w obecności wodzianu potasu, na podobieństwo benzoilowania metodą B a u m a n n a i S c h o t t e n a. Stosownie do tego, czy badana zasada jest pierwszorzędową czy drugorzędową, otrzymuje się po zużyciu całej ilości badanego odczynnika ($1^1/_2$—2-krotnej ilości teoretycznie wymaganej) i przy reakcyi alkalicznej płynu, albo roztwór przezroczysty, albo też osad. Pierwszorzędowe zasady reagują mianowicie według równania:

$$R - NH_2 + Cl . SO_2 . C_6 H_5 = H Cl + R - NH - SO_2 . C_6 H_5,$$

[1]) Ber. **31**, (661) (1898). **35**, 110 (1902).
[2]) Ber. **26**, 2853 (1893). **27**, 93 (1894). **34**, 665 (1901). Proc. **17**, 45.
[3]) J. p. (2), **54**, 265 (1896). Ber. **32**, 1251, 2057 (1899).
[4]) Ber. **23**, 2962 (1890). **33**, 3526 (1900). **23**, 3198 (1890).

a otrzymany związek posiada własności kwasowe, jest rozpuszczalny w alkaliach, tworząc sole, typu:

$$R - N(Me)SO_2 . C_6H_5 .$$

Przez zakwaszenie płynu można wydzielić związek $R . NH . SO_2 . C_6H_5$. Drugorzędowe zasady reagują w myśl równania:

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \!\!>\! NH + Cl SO_2 C_6 H_5 = \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \!\!>\! N - SO_2C_6H_5 + HCl$$

a utworzone produkty są nierozpuszczalne w alkaliach, nieposiadając charakteru kwasów. Zasady trzeciorzędowe z odczynnikiem Hinsberga wogóle nie reagują.

Łatwo zrozumieć, że reakcyę powyższą można też wyzyskać do oddzielania wszystkich trzech rodzajów zasad organicznych.

Reakcya Hinsberga nie może być stosowaną do pochodnych zasad, zawierających silnie odjemne substytuenty w rdzeniach np. chlor lub grupy nitrowe, ani też do bardzo słabych zasad, jak dwufenilaminu. Aminokwasy reagują w sposób normalny.

Badanie zachowania się wielkiej liczby aminów pierwszorzędowych względem chlorku benzolosulfonowego przekonało jednak, że w niektórych przypadkach otrzymane rezultaty mogą być zwodnicze. Stwierdzono mianowicie, że połączenia niektórych zasad tego rodzaju z $SO_2 C_6 H_5$ dają sole potasowe trudno rozpuszczalne, albo też łatwo ulegające hydrolizie pod wpływem wody i aczkolwiek w wielu przypadkach można usunąć komplikacye przez użycie bardzo stężonego wodzianu potasowego, mianowicie 25°/₀, to jednak okoliczność ta zniewoliła do wyszukania radykalniejszego środka usunięcia wspomnianych niedogodności. W chlorku β-antrachinonosulfonowego kw. Hinsberg[1]) znalazł odczynnik, który jak się zdaje, nie

[1]) Ber. 33, 3526 (1900).

pozostawia nic do życzenia. Praktyczne zastosowanie go jest następujące. Około jednego decigrama badanej zasady lub jej soli oblewa się 5 cm³ 5%-wego roztworu wodzianu sodowego i dodaje, silnie płynem wstrząsając, około $1^1/_2$ cząsteczki chlorku kwasu β-antrachinonosulfonowego. Po 2—3 minutach ogrzewa się płyn ostrożnie do wrzenia w celu rozłożenia niezużytego chlorku sulfonowego, ochładza do temperatury zwykłej, zakwasza kwasem solnym i odsącza utworzony antrachinonosulfamid. Następnie przemywa się go na sączku gruntownie zimną wodą i krystalizuje ewentualnie w rozcieńczonym alkoholu. Część antrachinonosulfamidu rozpuszcza się w małej ilości alkoholu na gorąco i dodaje do ciepłego płynu 1 cm³ 25%-wego roztworu wodzianu potasu. Jeżeli początkowy żółty kolor alkoholowego roztworu nie ulegnie zmianie pod wpływem KOH, w takim razie mieliśmy do czynienia z zasadą drugorzędową. Jeżeli natomiast badana zasada jest pierwszorzędową, wtedy skutkiem wytworzenia się soli potasowej pod wpływem KOH, płyn nabierze barwy ciemno-żółtej. Metodę powyższą stosować należy przedewszystkiem wtedy, gdy metoda pierwsza nie daje dobrych rezultatów, a więc przedewszystkiem w szeregu zasad alifatycznych, zawierających więcej niż 7 atomów węgla, i w szeregu zasad hydrocyklowych.

Do wyosobniania skomplikowanych aminokwasów szeregu alifatycznego E. Fischer zaleca używanie chlorku kwasu naftalinosulfonowego[1]).

Reakcya z feniloizocyanianem może znaleźć zastosowanie do wykrywania zasad pierwszo- i drugorzędowych, podobnie jak grup hydroksylowych i zachodzi w tym przypadku nader łatwo według równań:

$$R - NH_2 + OCN . C_6H_5 = R - NH - CO - NHC_6H_5,$$

¹) Ber. **35**, 3779 (1902).

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!NH + OCNC_6H_5 = \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!N - CO - NHC_6H_5$$

powstają więc, pochodne mocznikowe. Najczęściej wystarcza traktowanie badanej zasady w obecności wody i równocząsteczkowych ilości wodzianu sodowego w temperaturze zwykłej jedną cząsteczką feniloizocyanianu [1]).

Chlorek pikrylowy [2]) i dwunitrochlorobenzol reagują energicznie z zasadami drugo- i pierwszorzędowemi, dając trudno rozpuszczalne połączenia, które krystalizują się bardzo dobrze z kwasu octowego.

Ciekawe rezultaty otrzymano, kondensując pierwszorzędowe zasady z bromkiem o-ksylilenu [3]). Przekonano się, że pierwszorzędowe zasady szeregu tłuszczowego dają z tym odczynnikiem pochodne ksylileniminu czyli dwuhydroizoindolu, ciała o charakterze zasad:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CH_2Br \\ CH_2Br \end{matrix} + NH_2 - R = 2HBr + C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!>\!N - R.$$

Podobnie reagują zasady pierwszorzędowe szeregu aromatycznego, nieposiadające substytuentów w ortopozycyi względem grupy aminowej, lecz wytworzone ciała nie mają charakteru zasad. Aminy natomiast, które zawierają jeden substytuent w pozycyi orto względem grupy aminowej dają pochodne ksylilendwuaminu:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CH_2.Br \\ CH_2.Br \end{matrix} + \begin{matrix} NH_2.R \\ NH_2.R \end{matrix} = C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CH_2 - NHR \\ CH_2 - NHR \end{matrix} + 2HBr.$$

Wreszcie aminy pierwszorzędowe aromatyczne, zawierające dwa substytuenty w pozycyi orto względem grupy aminowej wogóle nie reagują z bromkiem ksylilenu.

---

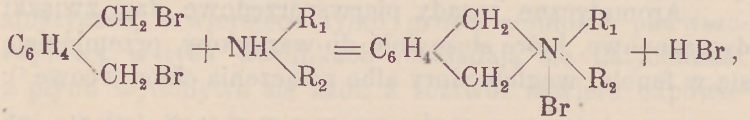
[1]) Porównaj Ber. **33**, 1701 (1900). Ber. **27**, 975 (1894). Ber. **35**, 3777 (1902). Ber. **35**, 2663 (1902).

[2]) Soc. **59**, 714 (1881).

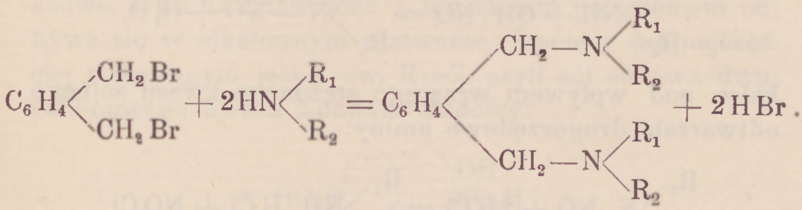
[3]) Ber. **31**, 414, 627, 1154, 1707 (1898).

Praktyczne wykonanie powyższej reakcyi jest bardzo proste. Do chloroformowego roztworu zasady dodaje się stopniowo bromku ksylilenu, poczem niebawem wydziela się bromowodorek zasady, użytej w nadmiarze. Od ostatniego się odsącza, przesącz chloroformowy przemywa wodą, następnie odparowywa, a otrzymane ciało poddaje krystalizacyi lub destylacyi.

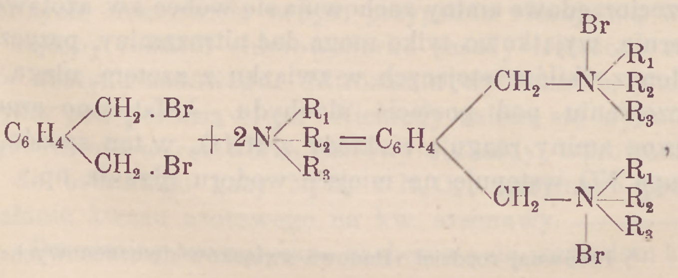
Drugorzędowe i trzeciorzędowe aminy również reagują z bromkiem ksylilenu, przyczem powstają bromki amonowe. Drugorzędowe alifatyczne aminy reagują w myśl równania:



utworzone bromki krystalizują się zazwyczaj łatwo w mieszaninie chloroformu i eteru. Aromatyczne drugorzędowe aminy reagują w sposób nieco odmienny, dają mianowicie pochodne ksylilendwuaminu:



Trzeciorzędowe aminy alifatyczne dają podwójne bromki amonowe:



podczas gdy aminy aromatyczne trzeciorzędowe zachowują się względem bromku ksylilenu obojętnie. Niektóre cyklowe aminy tego rzędu, jak pirydyna, zachowują się podobnie jak aminy alifatyczne.

Kwas azotawy jest jednym z najważniejszych środków diagnostycznych na różne grupy aminowe.

Pierwszorzędowe grupy aminowe szeregu alifatycznego dają z kwasem azotawym zazwyczaj alkohole, skutkiem podstawienia grupy aminowej przez hydroksylową:

$$R\text{-}NH_2 + NO_2Na + HCl = NaCl + N_2 + R\text{-}NH + H_2O.$$

Aromatyczne zasady pierwszorzędowe dają związki dwuazonowe, które stosownie do warunków, przemieniają się w fenole, węglowodory albo połączenia chlorowcowe [1]):

$$R - NH_2 + NaNO_2 + HCl = NaCl + H_2O + R - N:N - Cl$$

Drugorzędowe aminy dają z kwasem azotawym tak zwane nitrozaminy:

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>NH + OH.NO = \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>N - NO + H_2O,$$

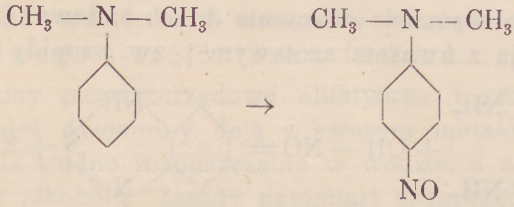
które pod wpływem wrzącego stężonego kwasu solnego odtwarzają drugorzędowe aminy:

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>N.NO + 2HCl = \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>NH.HCl + NOCl.$$

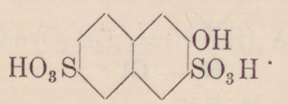
Trzeciorzędowe aminy zachowują się wobec kw. azotawego biernie, wyjątkowo tylko mogą dać nitrozaminy, przyczem jeden z alkilów, stojących w związku z azotem, ulega odszczepieniu pod postacią aldehydu. Alifatyczno-aromatyczne aminy reagują niekiedy z HNO_2 w ten sposób, że grupa NO wstępuje na miejsce wodoru rdzenia np.:

---

[1]) Porównaj rozdział »Budowa związków dwuazonowych«.



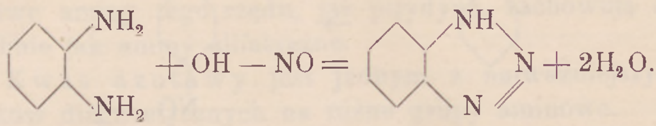
Praktyczne wykonanie wspomnianych tu reakcyj jest zazwyczaj następujące. Wodny, niezbyt stężony roztwór chlorowodorku badanej zasady, zawierający niewielki nadmiar kwasu solnego, zadaje się w temperaturze 0° stopniowo roztworem azotynu potasowego. Zwykle, zasady alifatyczne, zawierające tylko grupę aminową pierwszorzędową, w tych warunkach rozkładają się natychmiast, z płynu wydobywa się azot, a roztwór zawiera odpowiedni alkohol. Zasady pierwszorzędowe aromatyczne w rzeczonych warunkach dają dwuazozwiązki, których obecność można stwierdzić łatwo zapomocą reakcyi t. zw. azowej, polegającej na tem, że ciała te łączą się nader łatwo z fenolami lub naftolami i ich pochodnymi, dając barwiki azowe. Owo »kuplowanie« z fenolowem połączeniem odbywa się w alkalicznym roztworze, fenolem zaś najczęściej stosowanym jest t. zw. R-sól, czyli sól sodowa dwusulfonowego kwasu β-naftolu, budowy:



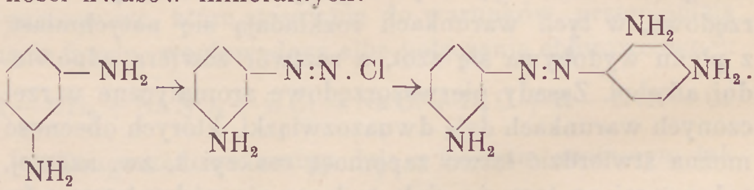
Nitrozaminy otrzymuje się w warunkach nieco odmiennych, mianowicie w tym przypadku stosuje się więcej stężony roztwór chlorowodorku zasady i stężony roztwór azotynu sodowego. Nitrozamin wydziela się wtedy zwykle pod postacią oleju. Niekiedy zaleca się wykonać nitrozowanie w roztworze eterowym zasady, wprowadzając do ostatniego gazy N_2O_3 i N_2O_4, otrzymane przez działanie kwasu azotowego na kw. arsenawy.

Dwuaminy aromatyczne zachowują się względem kw.

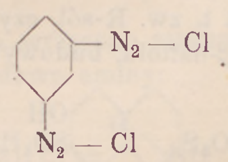
azotawego rozmaicie stosownie do ich budowy. Orto-dwuaminy dają z kwasem azotawym t. zw. azimidy [1]):



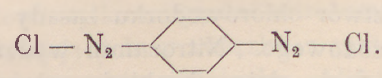
Metadwuaminy, traktowane kwasem azotawym w wyżej dla aromatycznych pierwszorzędowych zasad podanych warunkach, dają bezpośrednio barwiki brunatne, powstające skutkiem zdolności metadwuaminów do łączenia się z dwuazozwiązkami na aminoazo-związki nawet w obecności kwasów mineralnych:



Jeżeli natomiast operować będziemy w obecności wielkiego nadmiaru kwasu azotawego i kwasu solnego, wtedy metadwuaminy dają odpowiednie tetrazozwiązki [2]):



Paradwuaminy, o ile nie ulegają zbyt szybkiemu utlenieniu, dają również w sposób normalny tetrazozwiązki:



---

[1]) Ber. **17**, 607 (1884). Ber. **12**, 2238 (1879). Ber. **17**, 1350 (1884). Ber. **19**, 319 (1886).

[2]) Ber. **19**, 317 (1886).

Zachowanie się aminów względem kwasu fosforowego i trójchlorku fosforu.

Aminy pierwszorzędowe alifatyczne i aromatyczne jak również dwuaminy dają z kwasem metafosforowym połączenia trudno rozpuszczalne w wodzie, a nierozpuszczalne w alkoholu. Zasady natomiast drugorzędowe dają połączenia rozpuszczalne w alkoholu; podobnie zachowują się zasady trzeciorzędowe. Wyjątek stanowią niektóre zasady drugorzędowe, jak piperazyna, guanina, adenina, które z kw. metafosforowym dają osady oleiste. Przy praktycznem wykonaniu tej reakcyi, którą zastosowano w technice [1]) do oddzielenia pierwszorzędowych zasad od drugo- i trzeciorzędowych, należy mieć na uwadze, że wspomniane trudno rozpuszczalne metafosforany rozpuszczają się w obecności nadmiaru kwasu metafosforowego.

Z trójchlorkiem fosforu reagują tylko drugorzędowe aminy w ten sposób, że wytwarzają połączenia ogólnego typu $R_2 . N . PCl_2$, według równania następującego:

$$2R_2 . NH + PCl_3 = R_2N . PCl_2 + R_2NH_2 . Cl$$ [2]).

Reakcya aminów z etylocynkiem.

Pierwszo- i drugorzędowe aminy reagują bardzo energicznie z etylocynkiem według równania:

$$2NH_2R + Zn(C_2H_5)_2 = (NHR)_2Zn + 2C_2H_6,$$

$$2NH\begin{matrix}\diagup R_1 \\ \diagdown R_2\end{matrix} + Zn(C_2H_5)_2 = (NR_1R_2)_2Zn + 2C_2H_6,$$

operuje się w eterowym rozczynie, uśmierzając reakcyę przez dobre chłodzenie z zewnątrz [3]).

Reakcya aminów z bezwodnikiem siarkowym. Z SO_3 aromatyczne aminy dają kwasy sulfonowe,

---

[1]) Patent niemiecki. Porównaj Ber. **26**, 1026 (1893).

[2]) Ber. **29**, 711 (1896).

[3]) Phil. Magaz. I. **15**, (1857). Bull. (2), **39**, 282 (1883).

alifatyczne zaś alkilowane kwasy sulfaminowe, na zasadzie czego można rozróżniać zasady obu szeregów [1]).

Reakcya Schiffa [2]).

Pierwszo- i drugorzędowe aminy reagują z aldehydami, wytwarzając t. zw. zasady Schiffa, według następujących równań:

$$R-NH_2 + COH-R_1 = R-N:CHR_1 + H_2O,$$

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!>NH \quad \begin{matrix} \\ + O = \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} - R_3 = \\ \end{matrix} \quad \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!>N \diagdown$$
$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!>NH \qquad\qquad\qquad\qquad \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!>N \diagup \!\!>\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} - R_3 + H_2O.$$

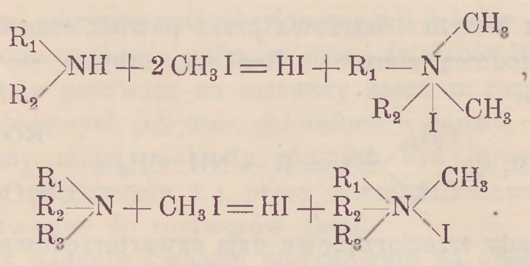
Zasady Schiffa pod wpływem kwasów odtwarzają aminy. Reakcyę tę zużytkowano też do ilościowego oznaczenia zasad, a także do odróżniania zasad aminowych od iminowych, opierając się na tem, że 1 cząsteczka pierwszych wydziela jednę, a cząsteczkę drugich pół cząsteczki wody.

Alkilowanie zasad. A. W. Hofmannowi i Würzowi zawdzięczamy pierwsze gruntowne studya nad alkilowaniem zasad organicznych. Alkilowanie odbywa się zazwyczaj zapomocą jodku alkilowego w obecności wodzianu potasowego. Zasady pierwszorzędowe przyłączają obok jodu trzy grupy alkilowe, drugorzędowe dwie, a trzeciorzędowe jedną:

$$R-NH_2 + 3CH_3I = 2HI + R-N \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \\ \diagdown I \end{matrix},$$

[1]) Ber. **16**, 1264 (1883).

[2]) Ann. **159**, 158 (1871).



Znając skład badanej zasady można przez analizę wytworzonego jodku zasady czwartorzędowej w powyższych warunkach utworzonej, rozstrzygnąc z jakiego rodzaju zasadą mamy do czynienia. Otrzymany wynik należy kontrolować jeszcze bezpośredniem oznaczeniem ilości grup alkilowych zapomocą niżej podanej metody Herziga i H. Meyera.

Alkilowanie odbywa się zwykle przez ogrzewanie badanej zasady w rurach zatopionych do 100—150° w obecności wodzianu potasowego. Do metylowania wyczerpującego zasad aromatycznych Nölting[1]) zaleca postępowanie następujące: Np. 20 gr. metaksylidyny, 70 gr. jodku metylowego, 47 gr. Na_2CO_3 i 500 gr. wody, ogrzewano do wrzenia z chłodnicą zwrotną tak długo, jak zauważyć się dawał niezmieniony jodek metylu. Po ochłodzeniu krystalizuje się w wodzie trudno rozpuszczalny jodek czwartorzędowej zasady. W rzeczonych warunkach reakcya wymaga jednak dłuższego czasu i nie zawsze prowadzi do całkowitego podstawienia wodorów przez grupy alkilowe[2]).

W ostatnich czasach stosuje się coraz częściej metylowanie zapomocą siarczanu metylu[3]). Wszystkich rzędów aminy mogą być zapomocą tego odczynnika metylowane. Postępuje się przytem w ten sposób, że badany amin rozpuszcza się w nitrobenzolu, dodaje obliczoną ilość

---

[1]) Ber. **24**, 563 (1891).

[2]) Ber. **33**, 345 (1900). **28**, 504 (1895).

[3]) Ullmann i Wenner. Ber. **33**, 2476 (1900).

siarczanu metylu i ogrzewa przez pewien czas do wrzenia z chłodnicą zwrotną. Reakcya odbywa się według równania:

$$R-NH_2+\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!SO_2=R-NH.CH_3+\begin{matrix}HO\\CH_3O\end{matrix}\!\!>\!SO_2.$$

Zasady trzeciorzędowe dają czwartorzędowe metylosiarczany:

$$\begin{matrix}R_1\\R_2\\R_3\end{matrix}\!\!>\!N+\begin{matrix}CH_3O\\CH_3O\end{matrix}\!\!>\!SO_2=\begin{matrix}R_1\\R_2\\R_3\end{matrix}\!\!>\!N\!<\!\begin{matrix}CH_3\\O-SO_2.OCH_3\end{matrix},$$

które są zwykle ciałami trudno rozpuszczalnemi. W odpowiednie chlorki można je przemienić przez gotowanie z stężonym roztworem chlorowodoru [1]).

Ilościowe oznaczenie grup alkilowych, stojących w związku z azotem. Metoda Herziga i H. Meyera [2]), która w nowszych czasach często bywa stosowaną polega na tem, że jodowodorki wszelkich zasad ulegają w temperaturach 200—300° rozkładowi w myśl następującego równania:

$$R=N\!<\!\begin{matrix}Alkil\\H\\I\end{matrix}=R:NH+I\text{-}Alkil.$$

Utworzony jodek metylu lub wogóle alkilu oznacza się według metody Zeisela.

Sole zwykłe i podwójne zasad bardzo często służą do charakterystyki zasad, a także do ich wyosobniania. Oprócz najczęściej otrzymywanych chlorków, bromków, jodków, azotanów i siarczanów, własnościami charakterystycznemi wyróżniają się często połączenia zasad z kwasem żelazocyanowodorowym, szczawiowym, siarko-

---

[1]) Ber. **34**, 4312 (1901).

[2]) Ber. **27**, 319 (1894). M. **15**, 613 (1894). M. **16**, 599 (1895). M. **18**, 379 (1897).

cyanowym, pikrynowym i pikrylonowym [1]). Sole kw. chlorowcowych otrzymuje się najlepiej przez działanie HCl, HBr, HI w stanie gazowym na roztwory zasad w rozpuszczalnikach obojętnych jak eter, chloroform i benzol. Azotany i siarczany mogą niekiedy również być otrzymywane w sposób analogiczny, t. j. przez ostrożne dodawanie stężonych kwasów do roztworów zasad.

Przy badaniu kwasem pikrynowym na obecność zasad, należy mieć na uwadze, że niektóre fenole i węglowodory również dają połączenia z tem ciałem [2]).

Kwas żelazocyanowodorowy wytwarza szczególniej z zasadami trzeciorzędowemi (szeregu alifatycznego i aromatycznego) trudno rozpuszczalne sole składu:

$$\left(\begin{matrix}R_1\\R_2\\R_3\end{matrix}\!\!>\!N\right)_2 . Fe(CN)_6H_4 .$$

Zasady drugorzędowe i pierwszorzędowe dają sole łatwo rozpuszczalne. W celu otrzymania powyższych soli postępuje się w sposób następujący [3]): Do wodnego roztworu żelazocyanku potasu dodaje się mniejwięcej równoważną ilość chlorowodorku zasady, rozpuszczoną w wodzie. Utworzony osad przemywa się na sączku naprzód wodą, potem alkoholem.

O solach zasad kwasu metafosforowego mówiliśmy już wyżej.

Z pomiędzy soli podwójnych najczęściej się otrzymuje sole złotowe i platynowe. Pierwsze mają skład: $R . HCl . AuCl_3$, lecz po przekrystalizowaniu przemieniają się często w $R . AuCl_3$.

Sole platynowe złożone są zwykle w myśl wzoru:

---

[1]) 1-p-nitrofenilo-3-metylo-4-nitro-5-pyrazolon Ber. **30**, 914 (1897).

[2]) F. W. Küster oparł na łatwem zachodzeniu reakcyi pomiędzy kw. pikrynowym i zasadami, ilościową metodę oznaczania ostatnich Ber. **27**, 1101 (1894).

[3]) Ann. **205**, 266 (1880).

$R_2 . H_2PtCl_6$; wyjątek stanowią aminopirydyny, dające sole typu: $2(C_5H_6N_2 . HCl)PtCl_4$.

Zasady czwartorzędowe czyli amonowe zbudowane w myśl ogólnego wzoru:

$$\begin{matrix} R_1 \searrow \\ R_2 \searrow \\ R_3 \nearrow \\ R_4 \nearrow \end{matrix} N . OH,$$

są zasadami bardzo silnemi, dającemi się porównać z wodzianami alkalicznymi. Chlorki, bromki lub jodki tych ciał otrzymuje się przez działanie haloidowych połączeń alkilów na trzeciorzędowe zasady, wolne zaś zasady czwartorzędowe powstają przez działanie tlenku srebrowego na połączenia chlorowcowe. Wodziany alkalij najczęściej przemiany tej uskutecznić nie mogą w szeregu alifatycznym, natomiast w szeregu aromatycznym nawet amoniak i węglan sodowy spowodują ten sam rezultat, przyczem jednak niekiedy ma miejsce tworzenie się zasad alkilidenowych[1]).

Zasadami czwartorzędowemi zajmowano się w ostatnich czasach bardzo gorliwie[2]). Hantzsch i Kalb[3]) dzielą te związki na trzy następujące gromady.

1) Trwałe wodziany zasad amonowych, analogi wodzianów potasowcowych. Do tej grupy należą przedewszystkiem najprostsze zasady amonowe, wodziany czteroalkiloamonu.

2) Mało trwałe wodziany, mające tendencye do przemiany w bezwodniki na podobieństwo wodzianu amonowego, należą tutaj wodziany jedno-, dwu-, trójalkiloamonu:

$$NH_4 . OH = H_2O + NH_3,$$

$$NH_3 . CH_3 . OH = H_2O + NH_2 . CH_3.$$

---

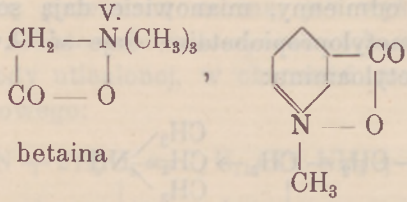
[1]) Porównaj Claus J. pr. Ch. (2), 46, 107 (1892).

[2]) Porównaj rozdział o tautomeryi.

[3]) Ber. 31, 3109 (1898).

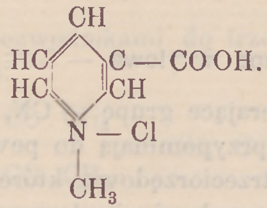
3) Mało trwałe wodziany mające tendencye do przeobrażania się w wodziany pseudozasad[1]).

Do zasad czwartorzędowych można też zaliczyć ciała z układem t. zw. betainowym, w którym azot odgrywa rolę pierwiastka pięciowartościowego:

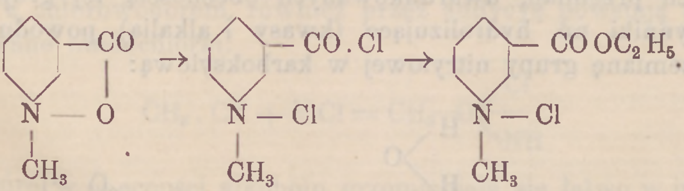


betaina

Pod wpływem kwasów chlorowcowodorowych przemieniają się one w haloidki amonowe wolnych kwasów karboksylowych:



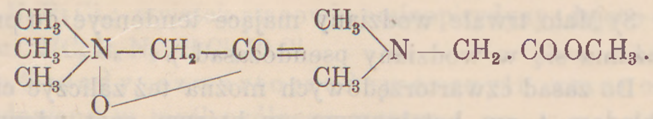
Podobną przemianę powoduje według Hansa Meyera[2]) chlorek tionylowy, dając chlorki kwasowe, które pod wpływem alkoholu łatwo dają odpowiednie estry:



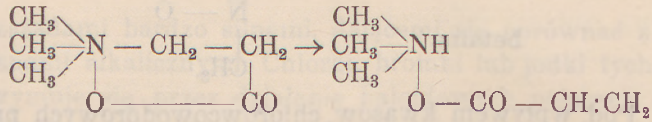
Ciekawe studya zawdzięczamy Willstädterowi[3]) nad przemianą betainów przez ogrzewanie: α-betainy przeobrażają się w izomeryczne estry:

---

[1]) Szczegóły patrz rozdział o tautomeryi.
[2]) Analyse org. Verbindungen, 1903.
[3]) Ber. 35, 585 (1902). 35, 2757 (1902).



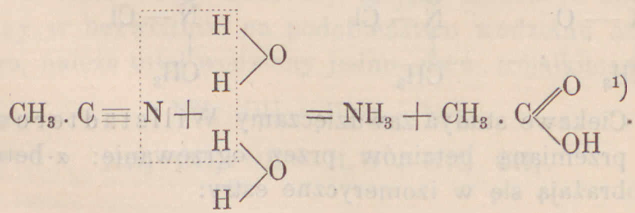
β-Betainy w analogicznych warunkach przeobrażają się w sposób odmienny, mianowicie dają sole trójalkiloaminów, trójmetylopropiobetaina daje sól kwasu akrylowego i trójmetyloaminu:



γ-betainy zachowują się poczęści analogicznie jak α-betainy.

Grupa nitrylowa — C ≡ N.

Związki zawierające grupę — CN, t. zw. nitryle albo cyanki organiczne przypominają do pewnego stopnia budową swą zasady trzeciorzędowe, które to ostatnie nazywają też niekiedy zasadami nitrylowemi. Wykrycie obecności układu nitrylowego w badanym związku zwykle nie robi trudności, gdyż znamy szereg bardzo charakterystycznych przemian, uwarunkowanych obecnością tej grupy. Czynniki np. hydrolizujące (kwasy i alkalia) powodują przemianę grupy nitrylowej w karboksylową:



[1]) Frankland i Kolbe. Ann. 65, 288.

Pod wpływem wody[1]) w temperaturze 180⁰ wytwarzają się amidy kwasowe:

$$CH_3 . C \equiv N + H_2O = CH_3 . C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} .$$

Tę samą przemianę można, jak wykazał Radziszewski[2]), uskutecznić w temperaturach niższych, przez działanie wody utlenionej, w obecności małej ilości wodzianu potasowego:

$$C_5H_{11} . CN + 2H_2O_2 = C_5H_{11}CO . NH_2 + H_2O + O_2 .$$

Ogrzewanie nitrylów z kwasami organicznymi prowadzi do amidów kwasowych drugorzędowych[3]):

$$CH_3 . CN + OH . CO . CH_3 = CH_3 . CO . NH . CO . CH_3$$

a ogrzewanie z bezwodnikami do trzeciorzędowych amidów kwasowych[4]):

$$CH_3 . CN + O \begin{matrix} \diagup CO . CH_3 \\ \diagdown CO . CH_3 \end{matrix} = CH_3 . CO . N \begin{matrix} \diagup CO - CH_3 \\ \diagdown CO - CH_3 \end{matrix} .$$

Z siarkowodorem łączą się nitryle, dając tioamidy[5]):

$$CH_3 . CN + H_2S = CH_3 . CS . NH_2 ,$$

a z chlorowodorem, również przez addycyę powstają tak zwane imidochlorki:

$$CH_3 . CN + HCl = CH_3 . C \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown NH \end{matrix} ,$$

które w obecności alkoholu przemieniają się łatwo w imidoetery:

---

1) Engler. Ann. 149, 305.

2) Ber. 18, 355 (1885).

3) Ann. 150, 187.

4) Ber. 3, 847.

5) Ann. 192, 46.

$$CH_3 . CN + HCl + OH . C_2H_5 = CH_3 . C\begin{matrix} \diagup NH \\ \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix} . HCl.$$

Bromowodór łączy się z nitrylami w sposób nieco odmienny, mianowicie przyłączeniu ulegają dwie cząsteczki bromowodoru:

$$CH_3 . CN + 2HBr = CH_3 C\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ - Br \\ \diagdown Br \end{matrix} .$$

Wodór in statu nascendi przemienia nitryle w zasady:

$$CH_3 . CN + 4H = CH_3 . CH_2 NH_2$$

a hydroksylamin wytwarza aminooksimy:

$$CH_3 . CN + H_2 . N . OH = CH_3 . C\begin{matrix} \diagup N . OH \\ \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} .$$

Nitryle ulegają też łatwo polimeryzacyi, przyczem mogą brać udział dwie lub trzy cząsteczki nitrylu.

Oznaczenie ilościowe grupy nitrylowej uskutecznia się najlepiej przez kilkogodzinne gotowanie badanej substancyi z stężonym kwasem solnym. Po ochłodzeniu płynu alkalizuje się płyn i odpędza przez destylacyę amoniak, który się następnie chwyta w określonej ilości $^1/_{10}$ n. kw. solnego.

W niektórych przypadkach oddaje lepsze rezultaty zmydlanie zapomocą wodnego lub alkoholowego roztworu wodzianu potasowego lub sodowego; do metody tej uciekać się przedewszystkiem należy wtedy, gdy zmydlanie grupy nitrylowej zapomocą kwasów się nie udaje, mianowicie w przypadku nitrylów aromatycznych, zawierających w obu ortopozycyach jakiekolwiek substytuenty [1]).

---

[1]) Hans Meyer. M. **23**, 905 (1902); porównaj także Ber. **17**, 1914 (1884). **18**, 1825 (1885). J. pr. Ch. (2), **52**, 431 (1895). Ann. **278**, 209 (1893). Ber. **28**, (969) (1895). **29**, 834 (1896). Chem. Soc. **67**, 601 (1895).

Grupa izo-nitrylowa (karbylaminowa).

Związki, zawierające grupę $-N=C$, noszą nazwę izonitrylów, izocyanków albo karbylaminów. Posiadają one słabo rozwinięty charakter zasadowy, dzięki czemu łączą się z chlorowodorem (w nieobecności wody), dając chlorowodorki np. $2CH_3.NC.3HCl$. Pod wpływem wodnych roztworów kwasów mineralnych karbylaminy bardzo szybko ulegają rozkładowi na kw. mrówkowy i amin pierwszorzędowy:

$$C_2H_5.NC + 2H_2O = C_2H_5.NH_2 + CH_2O_2.$$

Kwas octowy przemienia izocyanki w alkilowe pochodne formamidu:

$$CH_3.NC + 2\,CH_3.COOH = CH_3.NH-C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + (CH_3.CO)_2O$$

przyczem izocyanki odgrywają rolę środków dehydratyzujących. W odróżnieniu od nitrylów karbylaminy łączą się z jodkami alkilów [1]) i posiadają wstrętny zapach.

Grupa amido-kwasowa $CO-NH_2$.

Amidki kwasowe stoją w takim samym stosunku do kwasów, jak aminy pierwszorzędowe do alkoholi:

$$CH_3.OH \rightarrow CH_3.NH_2,$$
$$CH_3.CO.OH \rightarrow CH_3.CO.NH_2.$$

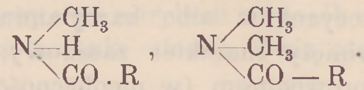
można je więc uważać za acylowe pochodne amoniaku i rozróżniać pomiędzy pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowymi amidami kwasowymi:

$$R-CO-NH_2, \quad \begin{matrix}R-CO\diagdown\\ R-CO\diagup\end{matrix}NH, \quad \begin{matrix}R-CO\diagdown\\ R-CO-\\ R-CO\diagup\end{matrix}N.$$

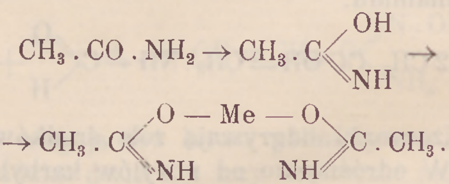
---

[1]) Nef. Ann. **270**, 267 (1892).

Alkilowe pochodne dwu pierwszych szeregów mogą być także uważane jako acylowe pochodne pierwszo- i drugorzędowych zasad:



Amidki kwasowe posiadają słabo rozwinięty charakter zasadowy. Acetamid np. traktowany stężonym kwasem solnym daje związek $CH_3 . CO . NH_2 . HCl$, który przy przechowywaniu nad wodzianem potasowym przemienia się w $2(CH_3 . CO . NH_2) HCl$. Z niektórymi metalami amidy kwasowe tworzą sole, które jednak najprawdopodobniej są pochodnymi formy tautomerycznej:



Pod wpływem wody wrzącej, kwasów i alkalij, amidy kwasowe zmydlają się, dając kwasy obok amoniaku, a pięciotlenek fosforu przemienia je, odciągając wodę, w nitryle:

$$CH_3 CO . NH_2 - H_2 O = CH_3 . CN .$$

Charakterystycznem jest zachowanie się amidów kwasowych względem bromu w alkalicznym roztworze (reakcya A. W. H o f m a n n a[1]). Brom mianowicie wstępuje na miejsce jednego atomu wodoru grupy aminowej, dając bromoamidy, które w dalszym ciągu reakcyi rozkładają się na zasady pierwszorzędowe i węglany:

$$R - CO.NH_2 + Br_2 + KOH = R - CO.NHBr + KBr + H_2O,$$
$$R - CO.NHBr + 3KOH = R - NH_2 + KBr + K_2CO_3 + H_2O.$$

---

[1]) Ber. **14**, 2725 (1881). **15**, 407, 752 (1882). **17**, 1407 (1884). **18**, 2734 (1885). **19**, 1822 (1886).

Hoogewerff i van Dorp[1]) tłumaczą reakcye zachodzące zapomocą następujących równań:

$$R - CO - NH_2 + KOBr = \begin{array}{l} R - C:O + H_2O. \\ \qquad\quad | \\ \quad Br - N - K \end{array}$$

Utworzony bromoamid ulega miedzycząsteczkowemu przekształceniu w ciało:

$$\begin{array}{c} Br - C:O \\ | \\ K - N - R \end{array},$$

które traci bromek potasu, przemieniając się w izocyanian:

$$\begin{array}{c} C:O \\ \| \\ N - R. \end{array}$$

Pod wpływem nadmiaru wodzianu potasowego izocyanian przemienia się w amin i węglan potasowy:

$$R - N:C:O + 2\,KOH = NH_2 . R + K_2CO_3 \ ^{2)}.$$

Hans Meyer[3]) przytacza następujący przykład odbudowy amidów kwasowych według metody Hofmanna, względnie Hoogewerffa i van Dorpa. 5 gr. amidu kwasu pikolinowego traktuje się 800 cm^3 roztworu bromu (10 gr. Br w 1 L. $3^1/_2$%-wego wodzianu potasowego) przyczem amid ulega całkowitemu rozpuszczeniu. Otrzymany roztwór ogrzewa się na kąpieli wodnej i dodaje tyle bromu aby powstało czerwonobrunatne zabarwienie. Płyn ogrzewa się dalej aż do odbarwienia, a następnie zakwasza słabo kwasem octowym. Ochłodzony płyn ekstrahuje się eterem w celu usunięcia zanieczyszczeń, następnie alkalizuje przez dodanie węglanu potasowego i wreszcie ekstrahuje utworzoną aminopirydynę.

---

[1]) Rec. 5, 252 (1886). 6, 373 (1887). 8, 173 (1889). 9, 33 (1890). 10, 4 (1891). 11, 88 (1892). 15, 108 (1896).

[2]) Inne tłumaczenie zachodzących przemian podał Freundler Bull. [3] 17, 420 (1897) Porównaj też Hantzsch Ber. 35, 3579 (1902).

[3]) M. 15, 164 (1894).

Metoda powyższa nie może jednak mieć zastosowanie we wszystkich przypadkach. W grupie amidów kwasów tłuszczowych zawodzi ona, jeżeli ilość atomów węgla w cząsteczce przewyższa siedm[1]). Amidy aromatyczne odbudowują się lepiej przez działanie chloru w obecności alkalij, niż bromu. Dwuamidów kwasów ortodwukarbonowych nie można przemienić w dwuaminy. Podobnie też nie udało się zastosować reakcyi **H o f m a n n a** do amidów kwasów nienasyconych.

Amidy kwasów dwukarbonowych, zbudowane analogicznie do następujących trzech ciał:

$$H_2C\begin{matrix}\diagup CONH_2\\ \diagdown CONH_2\end{matrix}$$ amid malonowy,

$$NH\begin{matrix}\diagup CO.NH_2\\ \diagdown CO.NH_2\end{matrix}$$ biuret,

$$\begin{matrix}CO - NH_2\\ | \\ CO - NH_2\end{matrix}$$ oksamid.

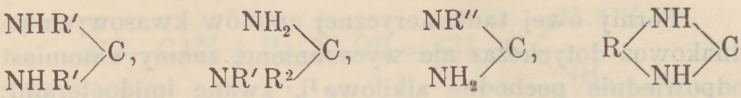
dają t. zw. reakcyę biuretową, odkrytą przez **R o s e g o**[2]), która polega na tem, że ciała tego rodzaju dają w alkalicznym roztworze pod wpływem roztworu siarczanu miedziowego zabarwienie różowe, które niebawem ustępuje miejsca fioletowemu, względnie błękitno-fioletowemu, podczas gdy wodzian miedziowy ulega jednocześnie rozpuszczeniu.

Reakcya powyższa jest uwarunkowana obecnością conajmniej trzech wolnych atomów wodoru w obu grupach aminowych, t. j. że pochodne:

---

[1]) W tym przypadku dobre rezultaty daje metoda **J e f f r e y s a** Am. 15, 215, 504 (1893).

[2]) Pogg. 28, 132 (1833). Porównaj także J. pr. Ch. (1) 42, 255 (1847). Ber. d. Wien. Akad. 24, 355 (1857). M. 4, 203 (1883). J. pr. Ch. (2) 31, 134 (1885). Ber. 29, 298 (1896). Ann. 299, 256 (1897). 310, 37 1900). Z. anal. Ch. 42, 1 (1903).



biuretowej reakcyi nie dają wcale. (W przypadku amidu malonowego substytucya nawet jednego tylko atomu wodoru niweczy zdolność do dawania reakcyi biuretowej).

Tlen natomiast układu $CO - NH_2$ może być bezkarnie dla wspomnianej reakcyi podstawiony przez inne pierwiastki lub dwuwartościowe grupy (S, NH, H, COOH).

Pod wpływem pięciochlorku fosforu [1]) amidy kwasowe dają t. zw. amidochlorki, które bardzo łatwo tracą wodę, przemieniając się w imidochlorki:

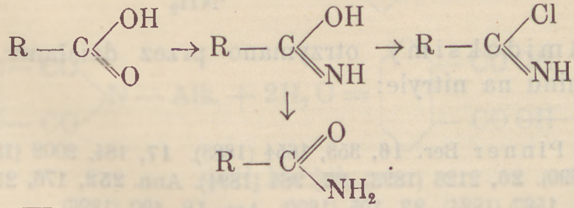
$$R.CO.NH_2 + PCl_5 = POCl_3 + R.CCl_2.NH_2,$$
$$R.CCl_2.NH_2 = HCl + R.C.Cl = NH.$$

Imidochlorki zaś są identyczne z ciałami wytwarzającemi się przez działanie chlorowodoru na nitryle, i łatwo w ostatnie się przemieniają. Więcej trwałe są imidochlorki alkilowanych amidów kwasowych, gdyż w tym przypadku utworzenie się nitrylu nie może mieć miejsca:

$$R.CCl_2.NHR_1 \rightarrow R.CCl:NR_1.$$

Chlorki tego rodzaju są znane atoli tylko w szeregu aromatycznym.

Imidowe chlorki można uważać za pochodne ciał powstających przez podstawienie tlenu karbonilowego grupy karboksylowej przez grupę imidową ciał, które uchodzić mogą za formy tautomeryczne amidów kwasowych:



[1]) Wallach Ann. **184**, 1.

Formy owej tautomerycznej amidów kwasowych jednakowoż dotychczas nie wyosobniono, znamy natomiast odpowiednie pochodne alkilowe[1]), zwane imidoeterami:

$$R.C\begin{cases}OR\\NH\end{cases}.$$

Ostatnie powstają przez działanie chlorowodoru na roztwór nitrylów w alkoholu[2]), np.:

$$CH_3.C\equiv N + C_2H_5.OH + 2HCl = CH_3.C\begin{cases}NH_2.HCl\\OC_2H_5\\Cl\end{cases}.$$

$$CH_3.C\begin{cases}NH_2.HCl\\OC_2H_5\\Cl\end{cases} = HCl + CH_3.C\begin{cases}NH\\OC_2H_5\end{cases}.HCl.$$

Wreszcie musimy zwrócić uwagę jeszcze na pochodne amidów kwasowych, wytwarzające się przez podstawienie atomu tlenu grupy karbonilowej przez grupę imidową, t. zw. amidyny i przez oksimidową t. zw. amidoksimy. Powstają one albo przez działanie amoniaku na chlorowodorki imidoeterów:

$$R-C\begin{cases}NH\\OR\end{cases}.HCl + NH_3 = R-C\begin{cases}NH_2\\NH\end{cases}.HCl + R.OH,$$

albo przez ogrzewanie amidów kwasowych w prądzie suchego chlorowodoru:

$$2CH_3.CO.NH_2 = CH_3.C\begin{cases}NH\\NH_2\end{cases} + CH_3.COOH.$$

Amidoksimy otrzymano przez działanie hydroksylaminu na nitryle:

---

[1]) Pinner Ber. **16**, 353, 1654 (1883). **17**, 184, 2002 (1884). **23**, 3820 (1890). **26**, 2126 (1893). **27**, 984 (1894). Ann. **252**, 176, 211 (1889). Ber. **17**, 1587 (1884). **23**, 105 (1890). Am. **18**, 490 (1896).

[2]) Porównaj str. 102.

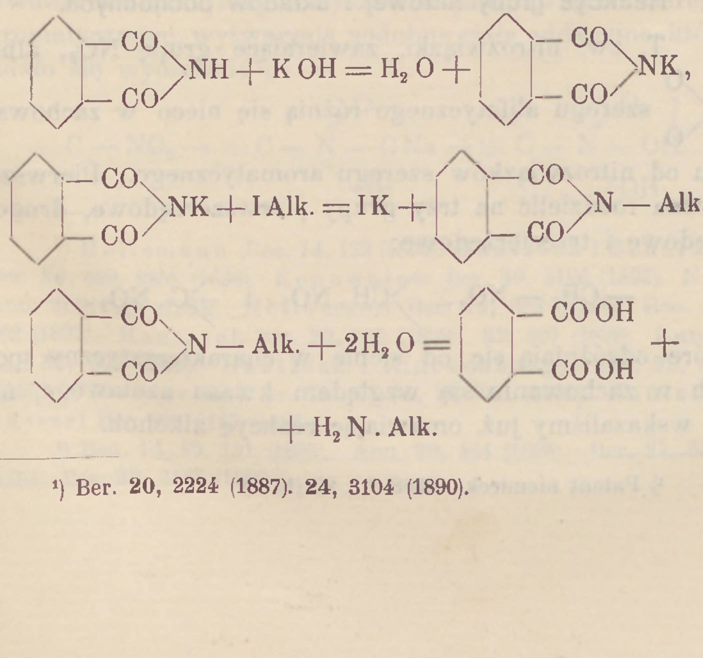
$$CH_3 . C \vdots N + H_2 . N . OH = CH_3 . C \begin{matrix} \diagup N . OH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$$

D r u g o r z ę d o w e a m i d y k w a s o w e, zawierające układ:

$$\begin{matrix} CO \diagdown \\ CO \diagup \end{matrix} NH$$

zachowują się w wielu przypadkach odmiennie od pierwszorzędowych. Pod wpływem alkalij dają one albo układ $\begin{cases} CO\,OK \\ CO . NH_2 \end{cases}$ albo bezpośrednio dwie grupy karboksylowe, lub odpowiedni bezwodnik.

Imidy aromatycznych ortodwukarbonowych kwasów zachowują się bardzo charakterystycznie, jakto wykazał G a b r i e l[1]). Grupa imidowa posiada w tych warunkach charakter kwaśny i wodór jej może być podstawiony przez metale jednowartościowe, utworzone zaś związki reagują łatwo z jodkami alkilów, dając pochodne, które pod wpływem dymiącego kwasu solnego rozkładają się na dwukarboksylowy kwas i zasadę pierwszorzędową:



[1]) Ber. **20**, 2224 (1887). **24**, 3104 (1890).

Według metody Hofmanna można odbudować drugorzędowe amidy kwasowe w sposób analogiczny jak pierwszorzędowe, otrzymuje się przytem kwasy aminokarbonowe:

$$R\begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix}NH \rightarrow R\begin{matrix} \diagup COOH \\ \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}.$$

Jako ilustracyę tej reakcyi przytoczymy przemianę ftalimidu w kwas antranilowy, który dziś, jako produkt podstawowy do fabrykacyi indygotyny, odgrywa niezmiernie ważną rolę[1]). 1 część ftalimidu rozpuszcza się zapomocą 2 części wodzianu sodowego w 7 częściach zimnej wody (chłodzić!). Do otrzymanego roztworu dodaje się 10 części 5% roztworu $NaOCl$ i ogrzewa mieszaninę na kąpieli wodnej do 80^0 C. Po ochłodzeniu płynu zakwasza się kwasem solnym i dodaje znaczniejszą ilość kw. octowego, przez co kwas antranilowy wytrąca się z płynu w postaci krystalicznej. Z przesączu można wydzielić resztki kw. antranilowego za pośrednictwem soli miedziowej, trudno rozpuszczalnej.

Reakcye grupy nitrowej i układów pochodnych.

T. zw. nitrozwiązki, zawierające grupę NO_2, albo $N\begin{matrix} \diagup O \\ | \\ \diagdown O \end{matrix}$ szeregu alifatycznego różnią się nieco w zachowaniu od nitrozwiązków szeregu aromatycznego. Pierwsze można rozdzielić na trzy grupy pierwszorzędowe, drugorzędowe i trzeciorzędowe:

$$-CH_2-NO_2, \quad {>}CH.NO_2 \quad i \quad -\!\!\!{>}C.NO_2,$$

które odróżniają się od siebie w charakterystyczny sposób w zachowaniu się względem kwasu azotawego, na co wskazaliśmy już, omawiając reakcyę alkoholi.

---

[1]) Patent niemiecki 55988, kl. 22 (1891).

Niemniej ciekawe jest zachowanie się tych ciał względem wodzianów potasowców. Pierwszo- i drugorzędowe nitrozwiązki zachowują się pomimo braku odczynu kwaśnego na podobieństwo kwasów [1]), dając sole ciał, zwanych izonitrozwiązkami (porównaj rozdział o tautomeryi):

$$R\,.\,CH_2\,.\,NO_2 + NaOH = R\,.\,CH = \overset{\diagup ONa}{N} = O + H_2O$$

z ciał tych kw. mineralne regenerują nitrozwiązki. Przemianę nitrozwiązków w izonitrozwiązki można tłumaczyć sobie, przyjmując tworzenie się produktów pośrednich, wytworzonych z nitrozwiązków i wodzianów przez addycyę:

$$R\,.\,CH_2\,.\,N\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown O\end{matrix} \rightarrow R\,.\,CH_2\,.\,N\begin{matrix}\diagup O\\ -ONa\\ \diagdown OH\end{matrix} \rightarrow R\,.\,CH =$$

$$= N\begin{matrix}\diagup O\\ -ONa\end{matrix} + H_2O.$$

Za tłómaczeniem takiem przemawia fakt, że niektóre dwunitrozwiązki i symetryczne trójnitrozwiązki szeregu aromatycznego, wytwarzają podobne ciała addycyjne, które udało się wyosobnić [2]):

$$\equiv C - NO_2 \rightarrow \equiv C - N\begin{matrix}\diagup O\\ -ONa\\ \diagdown OH\end{matrix} \rightarrow \equiv C - N\begin{matrix}\diagup O\\ -OH.\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

---

[1]) Hollemann. Rec. **14**, 129 (1895). Hantzsch i Schultze. Ber. **26**, 699, 2251 (1896). Konowałow Ber. **29**, 2196 (1896). Nef. Ann. **280**, 266 (1894). Hollemann Rec. **15**, 362 (1896). Rec. **16**, 162 (1897). Hantzsch Ber. **32**, 575 (1899). **32**, 607 (1899). Lucas Ber. **32**, 600 (1899). Hantzsch i Rinckenberger Ber. **32**, 628 (1899). Flürscheim J. pr. Ch. (2), **66**, 16, 328, (1902). Hantzsch i Kissel Ber. **32**, 3137 (1899).

[2]) Rec. **14**, 89, 151 (1895). Ann. **20**, 444 (1898). Ber. **27**, 3154 (1894). Ber. **32**, 3137 (1899).

Atomy wodoru, stojące w związku z węglem, do którego przyczepioną jest także grupa nitrowa, w nitrozwiązkach pierwszego i drugiego rzędu, mogą uledz substytucyi przez brom lub chlor:

$$1) \quad -CH_2-NO_2 \rightarrow CHBr-NO_2,$$

$$2) \quad >CH-NO_2 \rightarrow >CBr-NO_2,$$

wytworzone zaś ciała różnią się w znacznym stopniu. Podczas gdy związki pierwszego typu są silnymi kwasami, związki typu drugiego są ciałami obojętnemi[1]. Trzeciorzędowe nitrozwiązki pochodnych tego rodzaju nie dają.

Względem dwuazozwiązków pierwszorzędowe nitrozwiązki zachowują się w ten sposób, że dają nitroaldehydohydrazony:

$$R.CH_2.NO_2 + C_6H_5.N_2OH = R.C \begin{matrix} \diagup N_2HC_6H_5 \\ \diagdown NO_2 \end{matrix} + H_2O,$$

drugorzędowe dają natomiast prawdziwe azozwiązki:

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 \diagup \end{matrix} C \begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown N:N.C_6H_5 \end{matrix} .$$ [2])

Bardzo charakterystyczne jest także zachowanie się różnych nitrozwiązków względem kw. azotawego, o czem mówiliśmy już na str. 17 i 18.

Pierwszorzędowe nitrozwiązki dają z kwasem azotawym bezbarwne kwasy nitrolowe, które zbudowane są w myśl wzoru:

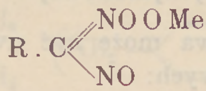
$$R.C \begin{matrix} \diagup N.OH \\ \diagdown NO_2 \end{matrix} .$$

---

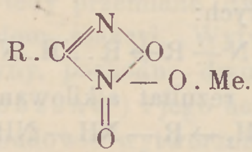
[1]) Porównaj szczególnie Scholl Ber. **29**, 1824 (1890). Henry Bull. Acad. Blg. (3), **34**, 547 (1898). Scholl i Brenneisen Ber. **31**, 649 (1898).

[2]) Ber. **33**, 2043 (1900). **32**, 3146 (1899). **31**, 2626 (1898). **27**, 155 (1894). Rec. **13**, 408 (1894). **26**, 3010 (1893).

Według badań G r a u l a i H a n t z s c h a[1]), kwasy nitrolowe dają dwa szeregi soli (istnieje może jeszcze trzeci nader łatwo rozkładających się soli), z których pierwsze, bezbarwne mają budowę:



a drugie czerwone (lub pomarańczowe):



Nitrolowe kwasy są według tego pseudokwasami (patrz rozdział o tautomeryi).

Drugorzędowe nitrozwiązki dają prawdziwe nitrozowe ciała, zabarwione na błękitno lub błękitno-zielono (str. 19), według równania:

$$\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!>CH.NO_2 + OH.NO = H_2O + \begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}NO\\NO_2\end{matrix},$$

identyczne z produktami reakcyi ketoksimów i czterotlenku azotu (S c h o l l):

$$4(CH_3)_2C{:}N.OH + 3N_2O_4 = 4(CH_3)_2.C<\!\begin{matrix}NO\\NO_2\end{matrix} + 2H_2O + 2NO.$$

Trzeciorzędowe nitrozwiązki wreszcie nie reagują z kwasem azotawym.

Iłościowe oznaczenie grup nitrowych wykonywa się zazwyczaj przez redukcyę tych grup do układów aminowych. Metoda L i m p r i c h t a polega na traktowaniu badanego nitrozwiązku nadmiarem roztworu chlorku cyna-

[1]) Ber. 31, 2854 (1899).

wego i oznaczeniu nieużytej do redukcyi ilości odczynnika przez miareczkowanie roztworem jodu[1]).

Reakcye grupy hydrazowej — NH — NH —.

Grupa hydrazowa może być uważana jako rezultat redukcyi grup nitrowych:

$$R - NO_2 + NO_2 - R + 10H = 4H_2O + R - NH . NH - R$$

albo też grup azowych:

$$R - N : N - R \rightarrow R . NH . NH - R$$

albo wreszcie jako rezultat alkilowania lub acylowania hydrazynu: $NH_2 . NH_2 \rightarrow R - NH - NH - R$.

Najdokładniej zbadano aromatyczne hydrazozwiązki Obecność dwu grup NH wskazuje na możność reagowania tych ciał z odczynnikami na grupy aminowe drugorzędowe. Istotnie wodory grupy hydrazowej dają się podstawić przez dwa rodniki acetylowe[2]). Podobnie też zachodzi reakcya z dwiema cząsteczkami izocyanianu fenilu, przyczem powstają mocznikowe pochodne[3]):

$$\begin{matrix} R - NH \\ | \\ R - NH \end{matrix} + \begin{matrix} OCN . C_6H_5 \\ \\ OCN . C_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} R - N - CO - NH . C_6H_5 \\ | \\ R - N - CO - NH . C_6H_5 \end{matrix} .$$

Pod wpływem wyższych temperatur (przy destylacyi) hydrazozwiązki przemieniają się w zasady pierwszorzędowe, jednocześnie ma miejsce utlenienie jednej części na związki azowe:

$$\begin{matrix} R - NH \rightarrow NH - R \\ | \quad + \quad | \\ R - NH \rightarrow NH - R \end{matrix} = \begin{matrix} R - N \\ \| \\ R - N \end{matrix} + \begin{matrix} R - NH_2 \\ \\ R - NH_2 \end{matrix}$$

Szczególnie charakterystyczne są niektóre przemiany międzycząsteczkowe, którym podlegają hydrazozwiązki.

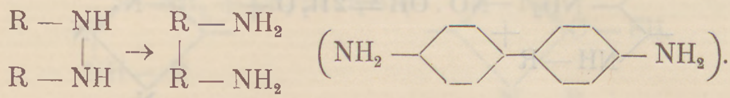
---

1) Ber. **11**, 35 (1878).

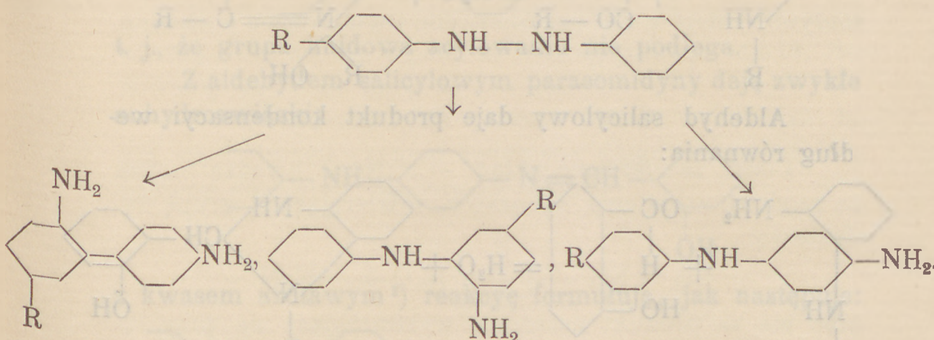
2) Ann. **207**, 327 (1881). Ber. **17**, 380 (1884).

3) Ber. **23**, 490 (1890).

Najdawniej poznano przemianę t. zw. benzydynową [1]). Hydrazozwiązki przemieniają się mianowicie pod wpływem kwasów, chlorków kwasowych, chlorku cynkowego w pochodne dwufenilu:



Jeżeli miejsce para względem jednej z grup imidowych jest zajęte, wtedy przemiana dwufenilowa nie jest wyłącznym rezultatem reakcyi. Wytwarzają się wtedy także t. zw. semidyny, pochodne dwufenilaminu, badane głównie przez Jacobsona [2]) i jego uczniów. Następujący schemat pouczy o budowie wytworzonych ciał:



zasada dwufenilowa ortosemidyn parasemidyn

Niekiedy jednak przebieg przemiany jest jeszcze inny, mianowicie może nastąpić odszczepienie rodnika R i utworzenie niemal wyłącznie zasady benzydynowej, albo też kompletny rozkład na zasady pierwszorzędowe.

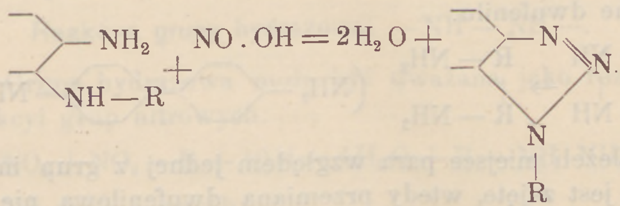
Rozróżnienie pomiędzy utworzonemi zasadami udać się może zapomocą jednej z następujących reakcyj.

---

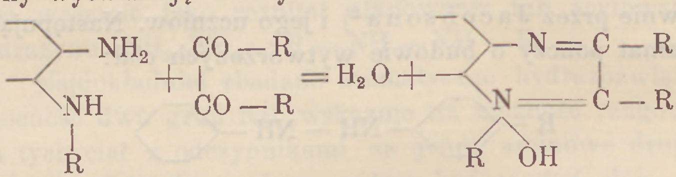
[1]) Stern. Ber. **17**, 379 (1884). Bandrowski Ber. **17**, 1181 (1884). Cleve Bull. **45**, 188 (1886).

[2]) Ber. **25**, 992 (1892). **26**, 681, 688 (1893). **29**, 2680 (1896). Ann. **287**, 97, 145 (1895). **303**, 290 (1898).

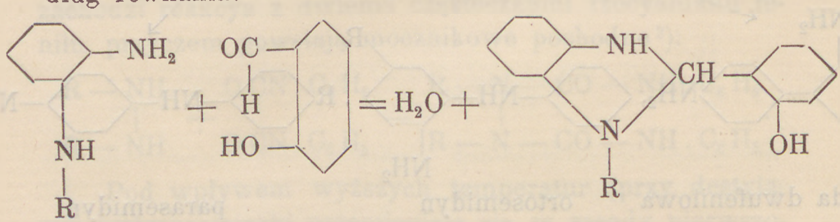
o-Semidyny reagują z kwasem azotawym na podobieństwo o-dwuaminów jednokrotnie alkilowanych, to jest, dają tak zwane azimidy [1]):



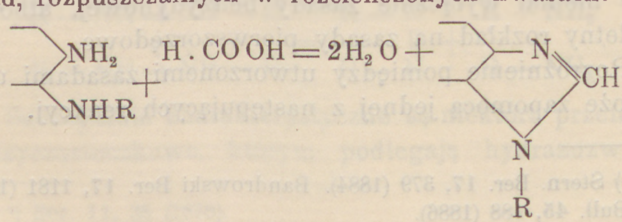
Z benzylem [2]), albo o-dwuketonami wogóle, o-semidyny wytwarzają zasady stilbazonowe:



Aldehyd salicylowy daje produkt kondensacyi według równania:

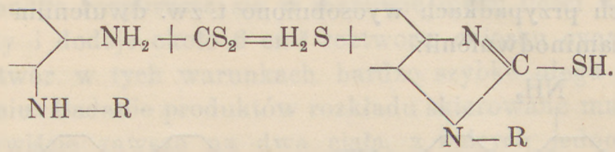


Pod wpływem wrzących kw. organicznych, np. kw. octowego wytwarzają się anhydrozwiązki o charakterze zasad, rozpuszczalnych w rozcieńczonych kwasach:



[1]) Ber. 25, 1017 (1892). [2]) Ber. 25, 1017 (1892).

Z siarczkiem węgla[1]), gotowane w alkoholowym roztczynie, o-semidyny dają merkaptanowe ciała, rozpuszczalne w alkaliach:

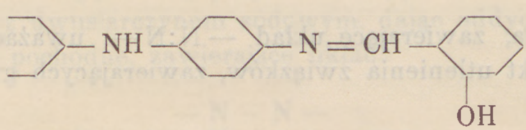


Parasemidyny zachowują się naogół na podobieństwo zasad, zawierających jednę grupę aminową pierwszorzędową. Z kwasami organicznymi, dając acylowe pochodne ogólnego typu:

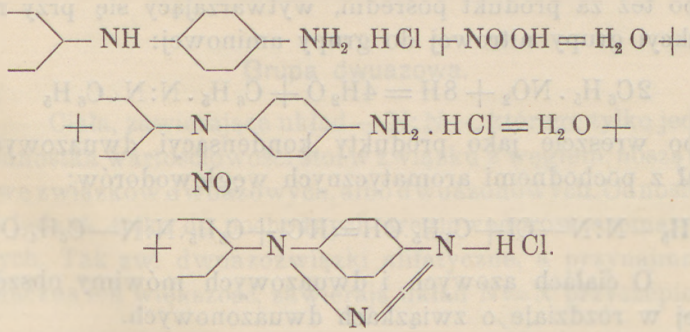


t. j., że grupa imidowa acylowaniu nie podlega.

Z aldehydem salicylowym parasemidyny dają zwykłe anhydrozwiązki:



z kwasem azotawym[2]) reakcyę formułują, jak następuje:

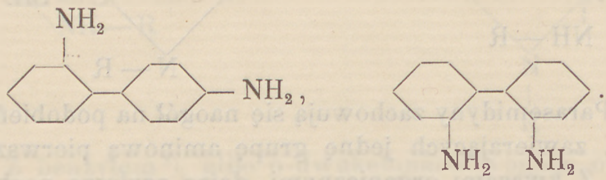


---

[1]) Ber. **23**, 3799 (1890). Ber. **25**, 2832 (1892). **26**, 196, 200 (1893). Ann. **255**, 192 (1889).

[2]) Ikuta. Ann. **243**, 281 (1887). Ber. **27**, 2707 (1894).

Dodać wreszcie wypada, że para-dwuaminowe pochodne dwufenilu nie są wyłącznemi pochodnemi tego węglowodoru przy przekształceniu benzydynowem. W niektórych przypadkach wyosobniono t. zw. dwufenilin i peridwuaminodwufenil:



dwufenilin peridwuaminodwufenil

Odróżnienie ich od semidynów nie robi trudności, albowiem oba te ciała w odróżnieniu od obu szeregów semidynów, dają z kw. organicznymi dwuacylowe pochodne.

Grupa azowa —N=N—.

Ciała, zawierające układ —N:N—, uważać można za produkt utlenienia związków, zawierających grupę hydrazową:

$$-NH-NH- + O = H_2O + -N:N-$$

albo też za produkt pośredni, wytwarzający się przy redukcyi grupy nitrowej do grupy aminowej:

$$2C_6H_5.NO_2 + 8H = 4H_2O + C_6H_5.N:N.C_6H_5$$

albo wreszcie jako produkty kondensacyi dwuazowych ciał z pochodnemi aromatycznych węglowodorów:

$$C_6H_5-N:N-Cl + C_6H_5.OH = HCl + C_6H_5.N:N-C_6H_4.OH.$$

O ciałach azowych i dwuazowych mówimy obszerniej w rozdziale o związkach dwuazonowych.

Pod wpływem czynników redukujących azowe związki przemieniają się naprzód w hydrazowe, a następnie w dwie cząsteczki pierwszorzędowych zasad. Na reakcyi tej oparto

metodę badania budowy barwików azowych. Jako odczynnika redukującego używa się najlepiej chlorku cynawego (40 gr. w 100 kwasu solnego 1·19) 1 gr. barwika badanego rozpuszcza się w możliwie małej ilości wrzącej wody i dodaje około 6 cm^3 roztworu chlorku cynawego. Roztwór w tych warunkach bardzo szybko ulega zabarwieniu. Badanie produktów rozkładu skierowane musi być oczywiście zawsze na dwa ciała, z których jedno przy otrzymywaniu barwika odegrało rolę zasady pierwszorzędowej, którą dwuazowano, a drugie stanowiło »komponentę«, z którą »kuplowano« dwuazozwiązek. Pierwsze otrzymuje się tedy zawsze w tym samym stanie, natomiast drugie po wyosobnieniu z barwika azowego będzie zawsze bogatsze o jedną grupę aminową [1].

Ilościowe oznaczenie grupy hydrazowej podobnie jak azowej odbywa się zapomocą metody Limprichta, stosowanej także do grup nitrowych.

Na uwagę zasługuje jeszcze fakt, że azozwiązki łączą się z dwusiarczynem sodowym, dając addycyjne bezbarwne pochodne, zawierające układ:

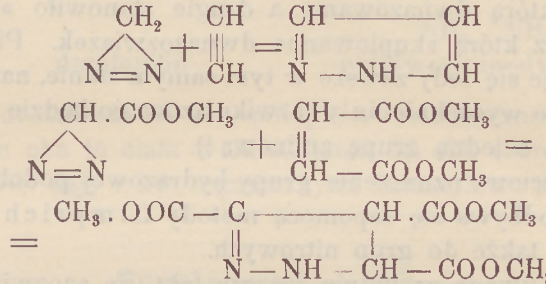
$$\begin{array}{cc} —N — & N — \\ H & | \\ & SO_3Na \end{array}.$$

Grupa dwuazowa.

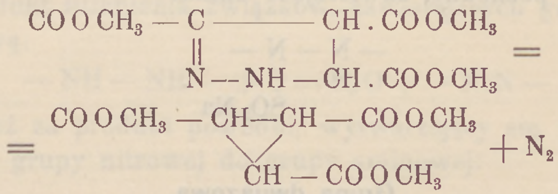
Ciała, zawierające układ —N:N—, którego tylko jedna jednostka wartościowości stoi w związku z węglem, noszą nazwę związków dwuazowych, albo dwuazonowych. Odnosi się to jednak tylko do pochodnych węglowodorów aromatycznych. Tak zw. dwuazozwiązki alifatyczne, a przynajmniej znaczna ich większość, zawierają układ $\underset{\diagdown\diagup}{N{=}N}$ przyczepiony

[1]) Ber. 21, 3471 (1888). 25, 981 (1892).

do tego samego atomu węgla [1]). W odróżnieniu od dwuazozwiązków aromatycznych — alifatyczne nie są w stanie wytwarzać związków dwuazoaminowych, grupa N:N podstawia się w nich przez dwa jednowartościowe atomy w odróżnieniu od aromatycznych, w których N:N podstawia się przez jeden jednowartościowy atom lub grupę. Z pochodnymi acetylenowymi i z estrami nienasyconych kwasów alifatyczne dwuazozwiązki dają pochodne pyrazolowe lub pyrazolinowe [2]):



Utworzone zaś ciała pyrazolinowe dają przy ogrzewaniu pochodne trójmetylenu:



Ilościowe oznaczenie grupy alifatycznej dwuazowej odbywa się albo przez miareczkowanie jodem [3]), albo przez oznaczenie azotu na drodze mokrej [4]), albo wreszcie przez analizę jodowej pochodnej, wytworzonej po usunięciu azotu przez jod [5]).

[1]) Curtius. J. pr. Ch. (2), **39**, 114 (1888). Ber. **23**, 3036 (1890).
[2]) Ber. **22**, 2165 (1889). **27**, 1888, 3247 (1894). Ann. **273**, 214 (1893). Ber. **31**, 2950 (1898). Ber. **32**, 2299 (1899). Ber. **33**, 3594 (1900).
[3]) J. pr. Chem. **38**, 423 (1887).
[4]) J. pr. Ch. **38**, 417 (1887).
[5]) J. pr. Chem. **38**, 423 (1887).

Reakcye grupy dwuazowej aromatycznej omówiliśmy obszernie w rozdziale o związkach dwuazonowych.

Grupa hydrazynowa $— NH — NH_2$

i pochodne, znajdują się w t. zw. ciałach hydrazynowych, które można uważać za pochodne hydrazynu czyli dwuamidu $NH_2 — NH_2$, powstające przez podstawienie jednego lub wszystkich czterech wodorów przez rodniki jednowartościowe. Ciała te stoją więc w bliskim stosunku do wyżej omówionych hydrazozwiązków. Aromatycznymi hydrazynami przyjęto nazywać tylko niesymetryczne pochodne hydrazynu budowy:

$$\text{Aryl} — NH . NH_2 \quad \text{i} \quad \begin{matrix}\text{Aryl}\diagdown \\ \text{Aryl}\diagup\end{matrix} N — NH_2,$$

symetryczne pochodne noszą, jak widzieliśmy nazwę związków hydrazowych.

Reakcye związków ogólnej budowy $\text{Alkil} — NH . NH_2$ są następujące.

Z dwuazozwiązkami dają momentalnie połączenia budowy:

$$\text{Aryl} — N = N — NH — NH — \text{Alkil}$$

rozpuszczalne łatwo w eterze, które pod wpływem słabych środków redukujących (Zn + kw. octowy) rozkładają się na dwie cząsteczki hydrazynów:

$$\text{Aryl} — N : N — NH . NH — \text{Alkil} + 4H = \text{Aryl} . NH . NH_2 + \\ + \text{Alkil} . NH . NH_2 .$$

Pod wpływem kwasu azotawego hydrazyny tłuszczowe ulegają zupełnemu rozkładowi.

Z aldehydami reagują według schematu:

$$\underset{\displaystyle H}{R . \overset{}{\underset{|}{C}} : O} + NH_2 . NH — \text{Alkil} = \underset{\displaystyle H}{R — \underset{|}{C}} = N . NH — \text{Alkil} + H_2O$$

podobnie jak hydrazyny aromatyczne.

Sole miedziowe i srebrowe ulegają pod ich wpływem łatwo redukcyi. Z chlorkami kwasowymi i jodkami alkilów reagują na podobieństwo zasad pierwszorzędowych.

Związki budowy $\left.\begin{array}{l}\text{Alkil}\\ \text{Alkil}\end{array}\right>\text{N}.\text{NH}_2$ czyli niesymetryczne hydrazyny tłuszczowe zachowują się względem chlorków kwasowych, aldehydów, chlorku tionilowego, siarczku węglowego na podobieństwo zasad pierwszorzędowych.

Kwas azotawy powoduje charakterystyczny rozkład, następstwem którego jest tworzenie się nitrozaminów:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Alkil}\\ \text{Alkil}\end{array}\right>\text{N}.\text{NH}_2 + \text{HO}.\text{NO} = \left.\begin{array}{l}\text{Alkil}\\ \text{Alkil}\end{array}\right>\text{NH} + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O},$$

$$\left.\begin{array}{l}\text{Alkil}\\ \text{Alkil}\end{array}\right>\text{NH} + \text{HO}.\text{NO} = \text{H}_2\text{O} + \left.\begin{array}{l}\text{Alkil}\\ \text{Alkil}\end{array}\right>\text{N} - \text{NO}.$$

Z jodkami alkilów wytwarzają się jodki czwartorzędowych zasad, zawierające wolną grupę aminową pierwszorzędową:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Alkil}\\ \text{Alkil}\end{array}\right>\underset{\text{CH}_3\ \ \text{I}}{\underset{\diagup\ \diagdown}{\text{N}}} - \text{NH}_2.$$

Sole miedziowe redukują się pod wpływem asymetrycznych hydrazynów alifatycznych tylko przy ogrzewaniu. Hydrazyn przeistacza się przytem w drugorzędową zasadę:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Alkil}\\ \text{Alkil}\end{array}\right>\text{NH}.\text{NH}_2 + \text{O} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \left.\begin{array}{l}\text{Alkil}\\ \text{Alkil}\end{array}\right>\text{NH}.$$

Pod wpływem silniejszych środków utleniających (HgO) wytwarzają się t. zw. tetrazony [1]):

---

[1]) Ann. **199**, 322 (1879). Rec. **14**, 321 (1895). Ber. **13**, 2173 (1880).

$$2\,{}^{R_1}_{R_2}\!\!>N.NH_2 + 2O = {}^{R_1}_{R_2}\!\!>N - N:N - N<^{R_1}_{R_2}.$$

Symetryczne hydrazyny alifatyczne[1]) $R.NH - NHR$, zachowują się pod wieloma względami jak hydrazyny pierwszorzędowe. Sole miedziowe odtleniają łatwo, dają podobnie jak tamte odczyn karbylaminowy. Pod wpływem tlenku rtęciowego ulegają bardzo charakterystycznej przemianie, odróżniającej je od hydrazynów niesymetrycznych; według równania:

$$R - NH - NH\text{-}R + HgO = HgR_2 + N_2 + H_2O$$

wytwarza się połączenie alkilowe rtęciowe, trujące, obdarzone bardzo przykrym, przenikliwym zapachem.

Wyżej wspomniane czwartorzędowe hydrazyny budowy $R_1R_2R_3\!\!>N(I).NH_2$ ulegają pod wpływem środków redukujących przemianie w trójalkiloamin:

$$R_3\!\!>N(I) - NH_2 + H_2 = R_3\!\!>N + NH_3 + HI.$$

Hydrazyny aromatyczne, pierwszorzędowe

badane były znacznie wszechstronniej, niż wyżej omówione. Działanie środków redukcyjnych wytrzymują one zazwyczaj bardzo dobrze, natomiast pod wpływem środków utleniających rozkładają się łatwo, dając węglowodory. Bardzo energiczne środki redukujące powodują rozkład na zasadę pierwszorzędową i amoniak:

$$R - NH.NH_2 + 2H = R.NH_2 + NH_3.$$

---

[1]) Ber. 27, 2279 (1894). Ber. 28, 504 (1895). M. 19, 530. Ber. 31, 63 (1898).

Kwas azotawy wytwarza nitrozozwiązki, które pod wpływem alkalij przemieniają się w dwuazoimidy:

$$\begin{array}{l} R - N . NH_2 \\ \quad | \\ \quad H \end{array} + OH . NO = \begin{array}{l} R - N - NH_2 \\ \quad\;\; | \\ \quad\; NO \end{array} + H_2O,$$

$$\begin{array}{l} R - N - NH_2 \\ \quad\; | \\ \quad NO \end{array} + KOH = KOH + H_2O + \begin{array}{c} R - N - N \\ \diagdown\;\diagup \\ N \end{array}$$

podobną przemianę powoduje działanie dwuazobenzolu [1]).

Z aldehydami i ketonami fenilohydrazyny aromatyczne wytwarzają łatwo odpowiednie hydrazony (patrz strona 41).

Z bezwodnikami kwasowymi, a także przy dłuższem gotowaniu z bezwodnymi kwasami, wytwarzają się odpowiednie α-acylowe połączenia [2]), t. zw. hydrazydy:

$$C_6H_5.NH.NH_2 + O\begin{array}{l} \diagup CO.CH_3 \\ \diagdown CO.CH_3 \end{array} = C_6H_5.NH.NH.COCH_3 + C_2H_4O_2.$$

Pod wpływem nadmiaru wrzącego bezwodnika octowego tworzy się dwuacetylowa pochodna [3]):

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . N \text{———} NH . CO\,CH_3, \\ \qquad\quad | \\ \qquad CO . CH_3 \end{array}$$

która przez działanie środków hydrolitycznych przemienia się w β-acetylową pochodną:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - N - NH_2 \\ \qquad\quad\; | \\ \qquad\; CO\,CH_3 \end{array}$$

α-Acylowe pochodne dają t. zw. reakcyę Bülowa [4]); mianowicie roztwory ich w stężonym kwasie siarkowym

---

1) Ber. 9, 1657 (1876). Ann. 190, 94 (1887). Ber. 26, 1587 (1893).

2) Ann. 190, 129

3) Ber. 27, 2964 (1894).

4) Ber. 35, 3684 (1902).

dają pod wpływem śladów jakiegokolwiek środka utleniającego (np. $FeCl_3$, CrO_3, $KNO_3 . PbO_2$) zabarwienie czerwone lub czerwono-fioletowe. Reakcya ta nadaje się szczególniej do odróżniania hydrazydów od hydrazonów, aczkolwiek nie jest zupełnie pewną.

Hydrazyny pierwszo-trzeciorzędowe

zawierające grupę $\genfrac{}{}{0pt}{}{Aryl}{Alkil}\!>\!N - NH_2$ dają chlorowodorki rozpuszczalne w chloroformie, eterze i benzolu, co je odróżnia od hydrazynów pierwszorzędowych.

Środki utleniające przeobrażają je w tetrazony [1]), a kw. azotawy wytwarza nitrozaminy z wydzieleniem N_2O:

$$(C_6H_5)_2 . N . NH_2 + 2NO . OH = (C_6H_5)_2 N . NO + N_2O + 2H_2O.$$

Wreszcie:

Drugorzędowo-trzeciorzędowe hydrazyny, zawierające układ:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R_1}\!>\!N - \underset{\displaystyle R_2}{\underset{|}{NH}}$$

dają z kwasem azotawym nitrozozwiązki, które pod wpływem środków redukujących ulegają rozkładowi w myśl równania następującego:

$$\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C_6H_5-N}} - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}}NO + 6H = C_6H_5-NH.CH_3 + NH\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{CH_3} + H_2O.$$

Do ilościowego oznaczenia grup hydrazynowych wyzyskano cały szereg wyżej podanych reakcyj [2]).

[1]) Ann. **190**, 182 (1877).

[2]) M. **12**, 525 (1891). J. pr. Ch. (2), **36**, 115 (1887). J. pr. Ch. (2), **66**, 332 (1902). M. **12**, 526 (1891). M. **13**, 310 (1892). M. **18**, 404 (1897). Ber. **18**, 3177 (1885). C. r. **125**, 712 (1797). Bull. (3), **19**, 147 (1898). Ann. Chim. (7), **6**, 427 (1895).

Grupa nitrozowa — NO.

Nitrozozwiązki odznaczają się własnością tworzenia roztworów barwnych, błękitnych, aczkolwiek same są ciałami bezbarwnemi albo słabo żółto, wyjątkowo tylko błękitno zabarwionemi. Przyczyna tego zjawiska tkwi w tem, że nitrozozwiązki tworzą łatwo dwumolekularne połączenia bezbarwne, które w roztworach przeistaczają się w jednomolekularne, barwne.

Z pomiędzy reakcyj nitrozowych grup na uwagę zasługują następujące:

Z aromatycznymi aminami dają ciała azowe:

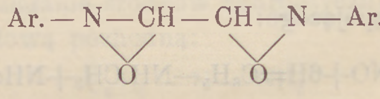
$$Ar. - NO + NH_2 . C_6H_5 = Ar. - N:N - C_6H_5 + H_2O.$$

Większość nitrozozwiązków zarówno alifatycznego, jak aromatycznego szeregu daje reakcyę Liebermanna (p. str. 24).

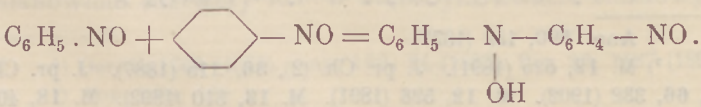
Z hydroksylaminem dają aromatyczne nitrozozwiązki t. zw. wodziany izodwuazowe (porównaj rozdział o związkach dwuazonowych):

$$Ar. - NO + NH_2 . OH = H_2O + Ar. N:N . OH.$$

Z dwuazometanem w eterowym rozczynie powstają etery azotowe glyoksimu [1]):



Pod wpływem kwasu siarkowego nitrozozwiązki ulegają polimeryzacyi, utworzone ciała mają barwę żółtą i rozpuszczają się w alkaliach z barwą czerwoną:



[1]) Ber. 28, 860 (1895). 30, 2461, 2791 (1897).

Nitrozozwiązki, zawierające substytuent w para-pozycyi względem grupy nitrozowej kondensacyi takiej nie podlegają [1]).

Do ilościowego oznaczenia grupy nitrozowej opracował metodę Clauser[2]), polegającą na tem, że fenilohydrazyn reaguje z nitrozozwiązkami według równania:

$$2R.NO + 2C_6H_5.NH.NH_2 = R.N:N.R + 2C_6H_6 + 2H_2O + 2N_2$$

z ilości wydzielonego azotu sądzi się o składzie badanego nitrozozwiązku. Reakcya ta umożliwia też rozpoznanie różnych rodzaji nitrozozwiązków, albowiem tylko prawdziwe nitrozozwiązki, a więc takie, które zawierają grupę NO w związku z trzeciorzędowym atomem węgla, rozkładają się w myśl powyższego równania bezpośrednio. Estry kwasu azotawego, ogólnej budowy NO . O . R z fenilohydrazynem bezpośrednio nie reagują, można jednak przez ogrzewanie tych ciał z łatwo nitrozującemi się ciałami, jak fenol lub dwumetyloanilina, przenieść grupę nitrozową na ostatnie, a następnie rozłożyć zapomocą fenilohydrazynu. Nitrozaminy i oksimy czyli izonitrozozwiązki opierają się działaniu fenilohydrazynu bezwzględnie, z wyjątkiem dwufenilonitrozaminu i homologów.

O grupie izonitrozowej czyli oksimowej mówimy obszernie w części specyalnej.

Reakcye charakteryzujące związki nienasycone.

Najważniejsze reakcye tego rodzaju są t. zw. reakcye addytywne. Podwójne wiązania pomiędzy dwoma atomami węgla usposabia badany związek do tego, że przyłącza cząsteczkę bromu, bromowodoru lub chlorowcowodorów wogóle, chlorku jodu, chlorku nitrozylu i t. d.

---

[1]) Ber. 31, 1513 (1898).
[2]) Ber. 34, 889 (1901). Ber. 35, 4280 (1902).

Przyłączeniu podobnemu ulega szczególnie łatwo brom:

$$>C=C< \rightarrow >C(Br)-C(Br)<$$

W praktyce postępuje się w tem sposób, że do roztworu badanego ciała dodaje się bromu rozpuszczonego o ile możności w tym samym rozpuszczalniku (kw. octowy, chloroform, czterochlorek węgla, eter, siarczek węgla, nadają się najlepiej). W miarę nasycania się podwójnego wiązania brom, a więc i barwa znika. Zazwyczaj reakcya odbywa się nader szybko, czasami wymaga jednak dłuższego czasu, niekiedy ogrzewania nawet pod ciśnieniem. W wyjątkowych przypadkach reakcya nie zachodzi wcale, mianowicie wtedy, gdy badany związek zawiera w blizkości węgli połączonych z sobą podwójnie, silnie odjemne grupy atomowe, jak grupę karboksylową albo sulfonową. Przez esteryfikacyę grupy karboksylowej można ten wpływ jej ujemny na reakcyę zniweczyć. Z pomiędzy chlorowcowodorów najłatwiej przyłącza się do nienasyconych ciał jodowodór, najtrudniej chlorowodór, przyczem chlorowiec przyczepia się do tego węgla nienasyconego, który stoi w związku z najmniejszą ilością atomów wodoru. W przypadku kwasów nienasyconych, chlorowiec przyczepia się do atomu węgla nienasyconego, najwięcej oddalonego od grupy karboksylowej, choć reguła ta nie jest bez wyjątków:

$$C_6H_5 . CH:CH-COOH + BrH = C_6H_6 . CH(Br)-CH_2 . COOH.$$

Przyłączenie wodoru przez kwasy nienasycone odbywa się stosunkowo łatwo, zarówno pod wpływem ortęci sodowej, jak kwaśnych środków redukcyjnych, ale i tutaj budowa cząsteczki nie jest bez wpływu na reakcyę. Kwasy np., które zawierają grupę karboksylową zdala od wiązania podwójnego, przyłączają wodór tylko pod wpły-

wem kwaśnych odczynników redukujących. Węglowodory nienasycone nie dają się bezpośrednio przemienić w związki nasycone przez działanie wodoru in statu nascendi.

Na uwagę zasługuje jeszcze fakt, o którym będzie mowa obszerniej w rozdziale o teoryi benzolu, że kwasy ogólnej budowy:

$$C:C - C:C - CO\,OH$$

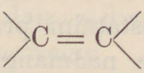
pod wpływem wodoru przemieniają się w $\beta\gamma$ nienasycone kwasy:

$$C - C:C\,.\,C - CO\,OH,$$

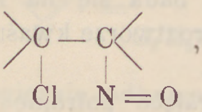
które nie ulegają redukcyi pod wpływem wodoru.

W szeregu terpenowym wielkie usługi oddał chlorek nitrozylowy [1]), jako odczynnik na wiązania podwójne. Rezultat tej reakcyi jest odmienny stosownie do tego, czy oba węgle związane z sobą wiązaniem podwójnem, są węglami trzeciorzędowymi, lub drugorzędowymi.

Ciała, zawierające układ

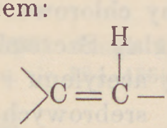


dają z chlorkiem nitrozylowym prawdziwe pochodne nitrozowe:



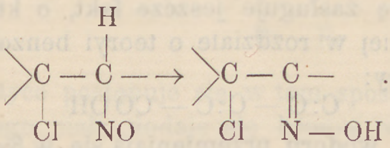
związki błękitne lub zielone, dość nietrwałe, rozkładające się pod wpływem wody lub alkoholu na składniki, których roztwory reagują z $AgNO_3$ tak, jak gdyby zawierały wolne jony chloru.

Związki z układem:



[1]) Soc. **28**, 514 (1875). **31**, 554 (1877). Ber. **12**, 169 (1879). **20**, 2987 (1887). Ann. **245**, 245 (1888). **252**, 109 (1889). **253**, 251 (1889). **270**, 174 (1892). **277**, 153 (1893). **27**, 442 (1894). Ber. **27**, 454 (1894). Soc. **63**, 479 (1893). **65**, 324 (1894). Ber. **29**, 1550 (1896).

tworzą przejściowo prawdziwe nitrozozwiązki, które jednak bardzo szybko ulegają przekształceniu w izonitrozozwiązki, t. j. oksimy:



Związki wreszcie zawierające układ:

$$>C = CH_2, \text{ albo } -CH{:}\overset{|}{C}H, \text{ lub } -CH{:}CH_2$$

nie łączą się z chlorkiem nitrozylowym.

Próbę jakościową na podwójne wiązania zawdzięczamy Baeyerowi[1]. Związki nienasycone odbarwiają mianowicie w alkalicznym roztworze nadmanganian potasowy. Operuje się albo w wodnym roztworze, albo też w alkoholowym. W ostatnim przypadku należy jednocześnie badać działanie nadmanganianu potasowego na próbę alkoholu użytego jako rozpuszczalnik.

Ciała zasadowe bada się na zasadzie wskazówek Willstädtera[2] w roztworze kwaśnym, t. j. przy zupełnym nasyceniu azotu.

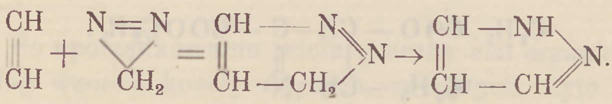
Związki, zawierające potrójne wiązania pomiędzy dwoma węglami, a więc acetylen $CH \equiv CH$ i pochodne odznaczają się również reakcyami addytywnemi, chlorowce i wodorowe ich połączenia przyłączają się z łatwością, przyczem w razie przyłączenia dwu cząsteczek chlorowcowodoru dwa atomy chlorowca przyczepiają się do tego samego atomu węgla. Szczególnie charakterystycznem jest zachowanie się acetylenu i pochodnych do amoniakalnych roztworów srebrowych, soli miedziowych i soli rtęciowych. W pierwszych dwu przypadkach wy-

[1]) Ann. 245, 146 (1888).
[2]) Ber. 28, 2280, 3282 (1895).

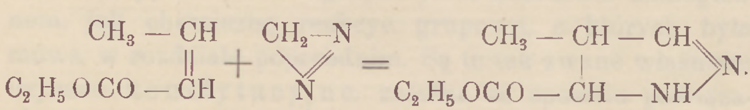
twarzają się krystaliczne osady, z których kwasy regenerują acetylenowe związki. Sole zaś rtęciowe wytwarzają w wodnych roztworach osady, które pod wpływem kwasów ulegają rozkładowi, dając albo aldehyd (połączenie acetylenu), albo ketony (sole homologów acetylenu).

Do ilościowego oznaczenia wiązań podwójnych zużytkować można niektóre z powyżej podanych reakcyj [1]).

Do ciekawych wyników doszedł Pechmann [2]), badając zachowanie się dwuazometanu względem nienasyconych ciał. Acetylen w eterowym roztworze łączy się, wprawdzie powolnie, z dwuazometanem, dając pyrazol:



Podobne kondensacye zachodzą też przy działaniu dwuazometanu na estry nienasyconych kwasów [3]). Estry kwasów krotonowych dają z dwuazometanem ester kw. metylopyrazolinokarbonowego:



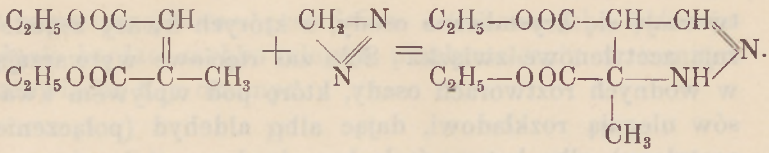
Zupełnie analogicznie odbywa się reakcya w przypadku estrów kwasów maleinowego i fumarowego, albo cytrakonowego i mezakonowego. Każda para tych ciał daje identyczne produkty kondensacyi z dwuazometanem, fakt przemawiający za streochemią tych ciał:

---

[1]) Am. **21**, 1087 (1899). Dingl. **253**, 281 (1884). Am. **6**, 349 (1885), wiązania podwójne. Cr. **124**, 1364 (1897). **125**, 245 (1897), wiązania potrójne.

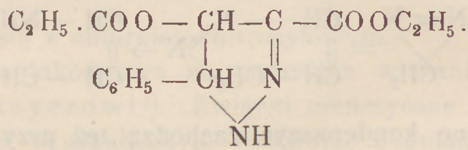
[2]) Porównaj str. 120.

[3]) Ber. **33**, 3590, 3594 (1900).



ester kw. cytrakonowego, ester kw. 5-metylo-pyrazolino-4-5-dwukarbonowego.

Podobnie, jak dwuazometan, reaguje też z nienasyconemi ciałami t. zw. ester dwuazooctowy[1]. Ester kw. cynamonowego daje z nim w temperaturze 100° ester kwasu 5-fenilo-pyrazolino-3-4-dwukarbonowego:



---

[1]) Buchner. Ann. **273**, 225 (1893). **284**, 219, **277**, 233. Ber. **26**. 259 (1893).

Metody fizyczne oznaczania budowy ciał organicznych.

Po uporządkowaniu wielkiej liczby ciał organicznych według wzorów konstytucyjnych, zdobytych czyto sposobem analitycznego, czy syntetycznego badania, albo wreszcie współdziałaniem obu, na wielkie gromady ciał, i po zbadaniu szeregu własności fizycznych przedstawicieli różnych tego rodzaju gromad, przekonano się, że niektóre z nich mają charakter »grupowy« w znaczeniu analogicznem, jak chemiczne reakcye grupowe, o których była mowa w rozdziale poprzednim. Są to tak zwane własności fizyczne k o n s t y t u c y j n e, zależne od sposobu powiązania się atomów cząsteczki, w odróżnieniu od własności addytywnych, będących funkcyą li tylko atomów pierwiastków składowych, bez względu na sposób łączenia się ich z sobą. Własności pierwszego rodzaju można skutkiem tego wyzyskać w celu oznaczenia budowy ciał. Typową własnością konstytucyjną jest np. t. zw. czynność optyczna. Na zasadzie tej własności możemy związkowi w nią uposażonemu przypisać pewną budowę, spotykaną w gromadzie związków optycznych wogóle, możemy skontrolować, czy wzór, zdobyty na zasadzie pewnych reakcyj chemicznych, jest w rzeczywistości wyrazem wszystkich własności badanego ciała.

Nie każda jednak fizyczna metoda badania budowy ciał organicznych opiera się wyłącznie na własności» kon-

stytucyjnej«, przeciwnie, większość wyzyskuje własności konstytucyjne i addytywne jednocześnie.

Metody fizyczne coraz częściej mają zastosowanie w pracowniach »organika«, szczególniej w przypadkach badania budowy związków tautomerycznych. W niniejszym rozdziale omówimy tylko najważniejsze i najlepiej opracowane metody.

Zależność przewodnictwa elektryczności od budowy ciał.

Teorya nowoczesna roztworów, która okazała się tak bardzo płodną w ważne następstwa w różnych dziedzinach przyrodoznawstwa, niemałe też oddała usługi chemikowi, badającemu budowę ciał organicznych. W pierwszym rzędzie doniosłe były badania nad stopniem t. zw. elektrolitycznej dyssocyacyi ciał, którego miarą jest przewodnictwo elektryczności, i aczkolwiek wnioski, które można było wysnuć, odnoszą się z konieczności tylko do trzech wielkich gromad związków, mianowicie kwasów, zasad i soli, to jednak nie można zaprzeczyć, że wywarły one wielki wpływ na całokształt nowoczesnej chemii organicznej wogóle.

Nie może być naszem zadaniem rozwinąć na tem miejscu szczegółowo pięknej owej teoryi elektrolitycznej dyssocyacyi, musimy ograniczyć się do rzeczy najważniejszych.

Wiadomo, że prąd, przechodząc przez przewodnik t. zw. pierwszej klasy, doznaje oporu, który jest niezależny od siły prądu, a natomiast jest funkcyą chemicznego składu przewodnika, jego kształtu i temperatury. Stwierdzono przytem, że opór jest wprost proporcyonalny do długości przewodnika, a odwrotnie do jego średnicy.

W przewodnikach drugiej klasy, mianowicie w elektrolitach, opór jest zależny nietylko od oddalenia i rozmiarów elektrod, ale także od koncentracyi roztworu, mianowicie

wzrasta z zmniejszeniem się koncentracyi i odwrotnie. Dlatego lepiej jest w tym razie nie mówić o oporze, stawianym przez elektrolit, a przeciwnie o jego przewodnictwie, t. j. wartości odwrotnej do tamtej. Jeżeli w oznacza opór elektrolitu, wyrażony w Ohmach, to $\frac{1}{w}$ przedstawiać będzie jego przewodnictwo. Ostatnie wzmaga się lub zmniejsza z wzrostem lub z zmniejszaniem się koncentracyi.

Przewodnictwem właściwem $\varkappa$ zgodzono się nazywać odwrotność oporu słupa roztworu elektrolitu, długości 10 mm, ograniczonego równoległemi płaszczyznami o powierzchni 1 cm². Przewodnictwem zaś cząsteczkowem μ wyrazy $\varkappa\,\varphi$ lub $1000\,\varkappa\,v$, w których φ oznacza objętość, wyrażoną w centymetrach sześciennych, a v objętość w litrach, zajmowaną przez jednę gramocząsteczkę elektrolitu. Przewodnictwo wreszcie równoważnikowe λ równa się cząsteczkowemu, podzielonemu przez ilość jednostek wartościowości, którą określa w przypadku kwasów ich zasadowość, zasad — kwasowość, a soli suma »kwasowych« lub »zasadowych« wartościowości. Przewodnictwo więc równoważnikowe soli kuchennej jest identyczne z jej przewodnictwem cząsteczkowem, zaś chlorku barowego o połowę mniejsze itd. Pragnąc porównywać przewodnictwo różnych elektrolitów w możliwie jednakowych warunkach, uwzględnimy przedewszystkiem, że według prawa Faradaya, jednakowe ilości elektryczności przenoszą się w elektrolitach przez chemicznie równoważne ilości.

Fakt ten nasuwa myśl, aby przewodnictwo elektrolitów porównywać dla ilości elektrolitów chemicznie równoważnych. Przewodnictwo równoważnikowe i cząsteczkowe zależy bardzo od temperatury, mianowicie wzrasta bez wyjątku z wzrostem temperatury, i to dla każdego stopnia Celsiusza o mniejwięcej 2%. Następnie zależy ono od koncentracyi, mianowicie wzrasta również niemal zawsze z zmniejszeniem się koncentracyi. Wzrost ten jest szczególnie wielki w przypadku złych przewodników a war-

tość ostateczna dąży we wszystkich przypadkach do pewnych wartości granicznych, które osięgnąć jednak można w praktyce tylko w przypadku przewodników dobrych. Poniżej podana tabelka informuje o wzroście przewodnictwa równoważnikowego w miarę rozcieńczenia elektrolitu:

$t = 18^0$.

Rozcieńczenie	KCl	NaCl	LiCl	$^1/_2 BaCl_2$
1 litr	98·2	74·4	63·2	70·3
10 litrów	111·9	92·5	82·9	92·2
100 »	122·5	102·8	93·6	107·7
1000 »	127·6	107·8	98·5	116·9
2000 »	128·3	108·5	99·3	118·3
5000 »	129·1	109·2	100·2	119·8
10000 »	129·5	109·7	100·7	120·5

Pragnąc zrozumieć wpływ rozcieńczenia na wzrost przewodnictwa, zwrócić się musimy do nowoczesnych poglądów na istotę elektrolizy. Według nich prąd elektyczny w roztworach polega na ruchach jonów, t. j. cząstek obdarzonych ładunkami elektrycznymi, które, opierając się na prawie elektrolizy Faradaya, są jednakowe dla jonów równowartościowych. Przyciąganie lub odpychanie jonów równowartościowych przez elektrody w warunkach analogicznych, t. j. przy jednakowych różnicach potencyału i jednakowych rozmiarach naczynia elektrolitycznego, są oczywiście jednakowe, *n*-wartościowe zaś jony przyciągają się lub odpychają przez elektrody *n* razy silniej. Jeżeli pomimo to roztwory, zawierające jednakową ilość gramorównoważników równowartościowych jonów, ciał zdyssocyowanych elektrolitycznie ilościowo, nie są jednakowo dobrymi lub złymi przewodnikami, to wnosić trzeba, że szybkość ruchu jonów zależy nietylko od czynników wyżej wspomnianych, ale także od oporu (tarcia), jaki jony muszą przezwyciężać, poruszając się w płynie (rozpuszczalniku). A więc przewodnictwo, czyli ilość elektryczności transportowana w jednostce czasu zależy nietylko od ilości

jonów, ale i od szybkości, z jaką się one poruszają i jeżeli uwzględnimy, że według prawa Faradaya, każdy równoważnik jonowy, niezależnie od składu jego, transportuje tę samą ilość elektryczności, dojdziemy do wniosku, że przewodnictwo równoważnikowe, względnie cząsteczkowe jest miarą prędkości wędrówki, czyli t. zw. ruchliwości jonów:

$$\mu = u + v,$$

gdzie μ oznacza przewodnictwo cząsteczkowe, a u i v prędkość wędrówki katjonu, względnie anjonu. Gdyby więc się udało oznaczyć wartości ostatnio wspomniane, w jednostkach, w których mierzymy μ, to przewodnictwo elektrolitu, zawierającego tylko jony, możnaby obliczyć zgóry i odwrotnie, gdyby się udało wynaleźć jeszcze inną koordynacyę pomiędzy u i v, możnaby na zasadzie przewodnictwa obliczyć poszczególne prędkości wędrówki katjonów i anjonów. Dzięki pracom Hittorfa[1]) jesteśmy istotnie w możności obliczyć wzajemny stosunek prędkości jonów $\frac{u}{v}$. Następstwem mianowicie różnej prędkości wędrówki jonów jest, że koncentracya płynów przy elektrodach się zmienia, a stosunek ubytku katjonu i anjonu przy elektrodach, przedstawia stosunek prędkości wędrówki jonów.

Przy elektrolizie jednego równoważnika elektrolitu, n-ta część wędruje pod postacią katjonu od anody ku katodzie, a $(1 - n)$-ta pod postacią anjonu od katody w kierunku anody, stosunek zaś:

$$\frac{n}{1 - n} \text{ przedstawia stosunek } \frac{u}{v}.$$

Stosunki te uprzystępnimy jeszcze następującym przykładem. Roztwór siarczanu miedziowego, zawierający w 18·08 częściach 1 część $CuSO_4$, elektrolizowano w apa-

---

[1]) Ostwald's Klassiker Nr. 21 i 23.

racie, umożliwiającym badanie płynów w okolicach elektrod. Jednocześnie elektrolizowano tym samym prądem w voltametrze azotan srebrowy. Ilość wydzielonego Ag = = 0·8601 gramów, co odpowiada 0·2521 gr. Cu. Roztwór wkoło katody przed elektrolizą zawierał 1·5026 gr. CuO, po elektrolizie 1·2895 gr CuO, ubytek więc wynosi:

0·2131 gr. CuO = 0·1701 gr. Cu.

Na katodzie wydzieliło się, jak stwierdzono, 0·2520 gr. Cu (zamiast 0·2521 gr. Cu, jak tego żąda oznaczenie voltametryczne), a zatem płyn wkoło katody powinienby zawierać o tyleż miedzi mniej, gdyby nie miała miejsca wędrówka jonów miedzi ku katodzie. Ponieważ ubytek miedzi wynosi tylko 0·1701 gr. Cu, więc różnica 0·2520 — — 0·1701 = 0·0819 gr. musi reprezentować tę ilość miedzi, która przywędrowała do katody z przestrzeni anodowej, czyli:

$$n = \frac{0{\cdot}0819}{0{\cdot}2521} = 0{\cdot}325, \quad \text{a} \quad 1 - n = 0{\cdot}675,$$

przedstawia część przypadającą na wędrówkę grupy SO_4 ku anodzie, albo innemi słowy jon SO_4 wędruje dwa razy prędzej, niż jon miedziowy.

Mamy więc dwa następujące równania:

$$\frac{n}{1 - n} = \frac{u}{v} = n_1$$

$$\text{i} \quad \mu = u + v,$$

czyli

$$v = \frac{\mu}{n_1 + 1},$$

$$u = \frac{n_1 \mu}{n_1 + 1},$$

Według tych równań Kohlrausch obliczył cały szereg prędkości jonów, posługując się wartością eksperymentalnie oznaczonego współczynnika n_1 i przewodnictwa równoważnikowego elektrolitu, całkowicie zdyssocyowanego. W ten sposób oznaczono prędkość wędrówki następujących jonów w temperaturze 18°:

H : 318·0,	K : 65·3,
Na : 44·5,	Cl : 65·9,
OH : 174·0,	NO_3 : 60·8.

Ostwald[1]) obliczył w analogiczny sposób prędkość wędrówki niektórych jonów organicznych i otrzymał dla $t = 25^0$ wartości następujące (między innemi):

anjon kw.	masłowego . . .	35·4
» »	izomasłowego . .	35·6
» »	α-krotonowego . .	36·7
» »	β-krotonowego .	36·9
» »	angelikowego . .	34·1
» »	tiglinowego . .	34·3.

Z zestawienia powyższego wynika, że prędkość wędrówki jonu zmniejsza się w miarę wzrostu ilości atomów w jonie i że sposób powiązania atomów w jonach izomerycznych niema na tę wartość wielkiego wpływu. Przyrostowi CH_2 nie odpowiada stałe zmniejszanie się wartości v, a natura jonów, względnie charakter substytuentów wywiera pewien wpływ tylko tak długo, jak ilość atomów w jonie nie przewyższa dwunastu[2]).

Równanie wyżej podane $\mu = u + v$, ma naturalnie wartość tylko dla takich koncentracyj, w których badane ciało ulega całkowitej elektrolitycznej dyssocyacyi, w których więc nie ma wcale elektrycznie obojętnych cząsteczek. W stężeniach większych ostatnie mogą znajdować się w większej lub mniejszej ilości, a przewodnictwa równoważnikowe względnie cząsteczkowe takich roztworów będą z natury rzeczy mniejsze, t. j. wyrażą się przez równanie:

$$\mu = \alpha (u + v),$$

w którym α oznacza część elektrolitu, która rzeczywiście uległa zupełnemu rozkładowi. W bardzo wielkich tylko

---

[1]) Z. f. phys. Chemie 2, 840 (1880).

[2]) Wpływ konstytucyi na prędkość wędrówki katjonów zasad amonowych jest dość znaczny.

rozcieńczeniach, teoretycznie rzecz biorąc, tylko w nieskończenie wielkiem rozcieńczeniu, $\alpha = 1$, to jest tylko wtedy równanie Kohlrauscha będzie miało ścisłe zastosowanie. Dlatego nadal będziemy wyrażać przewodnictwo równoważnikowe względnie cząsteczkowe, zależnie od koncentracyi badanego elektrolitu, w sposób następujący:

$$\mu_\infty = u + v,$$
$$\mu_w = \alpha (u + v).$$

Zatem:

$$\alpha = \frac{\mu_w}{\mu_\infty}$$

czyli, że na zasadzie pomiarów przewodnictwa badanego elektrolitu w bardzo wielkiem rozcieńczeniu, (które zresztą można jak wyżej wykazano obliczyć też, znając u i v) i w rozcieńczeniu W można oznaczyć stopień dyssocyacyi danego ciała w rozcieńczeniu W. Wartość α jest w wysokim stopniu zależną od natury ciał, ich składu i budowy. Podczas gdy niektóre kwasy mineralne, jak HCl, HBr, HNO_3 są zdyssocyowane całkowicie w stosunkowo wielkich nawet stężeniach, kwasy organiczne najczęściej nawet w rozcieńczeniu 1000 litrów na gramocząsteczkę nie są zdyssocyowane ilościowo.

Zależność dyssocyacyi elektrolitycznej od składu i budowy elektrolitów organicznych uwydatnia lepiej jeszcze badanie równowagi elektrolitycznej, wzorowane na badaniu równowagi chemicznej wogóle, a na t. zw. działaniu mas w układach jednorodnych przy reakcyach odwracalnych w szczególności.

Prawo owo działania mas można wyprowadzić na zasadzie rozważań kinetycznych w sposób następujący. Przypuśćmy, że reakcya pomiędzy ciałami A_1 i A_2 (użytych w ilościach równocząsteczkowych) prowadzi do wytworzenia ciał A_1' i A_2', i że jest odwracalna, w myśl schematu:

$$A_1 + A_2 \rightleftarrows A_1' + A_2'.$$

Ażeby cząsteczki A_1 i A_2 wytworzyły ciało nowe, jest rzeczą niezbędną, aby spotkały się i uderzając o siebie, spowodowały tego rodzaju rozluźnienie wiązań atomów, aby mogła powstać nowa ich kombinacya, której wyrazem będzie odbycie się reakcyi chemicznej, utworzenie się nowego ciała. Częstość spotkań zależeć będzie oczywiście od koncentracyi, albo, jak mówiono, czynnej masy, zarówno cząsteczki A_1 jak i A_2, czyli od iloczynu obu c_1 i c_2, a oprócz tego od pewnej wartości stałej, którą nazwiemy współczynnikiem prędkości w danej temperaturze. A więc prędkość przemiany chemicznej v, czyli ilość chemicznie przemienionej materyi wyrazi się przez wzór:

$$v = k c_1 c_2 .$$

Podobnie rzecz się ma z cząsteczkami A_1' i A_2', które w chwili utworzenia dążą znów, uderzając o siebie do wytworzenia pierwotnych cząsteczek A_1 i A_2. Prędkość tej reakcyi odwrotnej wyrazi się więc przez:

$$v_1 = k_1 c_1' c_2',$$

gdzie k_1' jest współczynnikiem reakcyi w myśl przebiegu z prawej strony ku lewej równania, a c_1' i c_2' koncentracyami cząsteczek A_1' i A_2'. Ponieważ założyliśmy, że reakcya powyższa znajduje się w równowadze, więc $v - v_1 = 0$, czyli:

$$k c_1 c_2 = k_1 c_1' c_2'.$$

Jest to równanie podstawowe chemicznej statyki i kinetyki. W zastosowaniu do elektrolitów dwujonowych, które w roztworze przedstawiają układ chemicznej równowagi typu następującego:

$$A \rightleftarrows B + C,$$

gdzie A oznacza niezdyssocyowaną cząsteczkę, a B i C jej jony, otrzymamy następujące równania równowagi:

$$k_1 b = k_2 c_1 c_2 ,$$

gdzie $c_1 c_2$ oznacza koncentracyę jonów, a b ciała elektrycznie obojętnego. Ponieważ jony występują w danym razie

zawsze w jednakowych ilościach, więc $c_1 = c_2$, czyli nazywając koncentracyę jonu ogólnie c, otrzymamy teraz:

$$k_1 b = k_2 c^2, \quad \frac{k_1}{k_2} b = c^2, \quad kb = c^2,$$

$$\text{czyli} \quad k = \frac{c^2}{b}.$$

Uwzględniając 1 gramorównoważnik elektrolitu, którego stopień elektrolitycznej dyssocyacyi jest α, dalej, koncentracyę jonów i ciała elektrycznie obojętnego otrzymamy:

$$c = \frac{\alpha}{v} \quad \text{i} \quad b = \frac{1 - \alpha}{v},$$

gdzie v oznacza tym razem objętość elektrolitu. Równanie więc powyższe otrzyma kształt:

$$k = \frac{\left(\frac{\alpha}{v}\right)^2}{\frac{1 - \alpha}{v}} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) v}.$$

Współczynnik elektrolitycznej dyssocyacyi α można najłatwiej i najdokładniej oznaczyć na podstawie stosunku przewodnictwa w koncentracyi v i w rozcieńczeniu granicznym, t. j.:

$$\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$$

i wstawiając tę wartość dla α w powyższe równanie, otrzymamy wreszcie:

$$k = \frac{\mu_v^2}{\mu_\infty (\mu_\infty - \mu_v) v}.$$

W powyższem równaniu współczynnik k jest zależny wyłącznie tylko od natury badanego elektrolitu, oznaczenie więc jego daje nam bardzo ważną charakterystykę związków, ulegających elektrolitycznej dyssocyacyi. Oprócz tego, stała k jest zależna także od temperatury, niezależną zaś

od koncentracyi, jak to stwierdzono przez pomiary bardzo licznych roztworów najrozmaitszych elektrolitów, z wyjątkiem t. zw. silnych kwasów i soli wogóle, które w stosunkowo wielkich nawet stężeniach zdyssocyowane są ilościowo. Stałość wartości k ilustruje np. następujące zestawienie dla kwasu octowego:

v	μ	α	k
8	4·34	0·01193	0·0000180
16	6·10	0·01673	0·0000179
32	8·65	0·02380	0·0000182
64	12·09	0·0333	0·0090179
128	16·99	0·0468	0·0000179
256	23·82	0·0656	0·0000180
1024	46·00	0·1266	0·0000178
∞	363·00	—	—

Wartość $\mu_\infty = 363$ oznaczono na zasadzie równania Kohlrauscha $\mu_\infty = u + v$, o czem będzie jeszcze mowa niżej.

Na jedno zastosowanie powyższego równania zwrócimy jeszcze uwagę, mianowicie umożliwia ono na zasadzie znajomości współczynnika k obliczenie przewodnictwa dla każdego rozcieńczenia, gdyż:

$$\frac{\mu_v}{\mu_\infty} = a = \frac{-vk + \sqrt{v^2k^2 + 4vk}}{2}.$$

Co się tyczy wartości maximalnego przewodnictwa μ_∞, to oznaczenie go eksperymentalne najczęściej natrafia na wielkie trudności, a niekiedy jest wogóle niewykonalne. Z powyższego zestawienia dla kwasu octowego wynika np., że nawet w tym przypadku, gdy w 1024 litrach roztworu znajduje się tylko jeden gramorównoważnik kwasu octowego, dyssocyacya postąpiła nieznacznie, wynosi ona mianowicie $\frac{46}{363} = 0{\cdot}127$, to jest, że zaledwie niespełna

13 setnych części równoważnika kwasu octowego uległo rozkładowi na jony. Możemy jednak obliczyć μ_∞ znając szybkość wędrówki katjonu i anjonu, opierając się na wyżej podanym wzorze Kohlrauscha. Jeżeli chodzi o kwasy, wtedy w równaniu $\mu_\infty = u + v$, u oznacza prędkość wędrówki wodoru, a v jonu odjemnego. Pierwszą oznaczono na zasadzie pomiarów przewodnictwa kwasu chlorowodorowego w wodnym roztworze i jego soli i współczynnika n_1 (str. 138), wynosi ona w $t = 25^0$ — 352 [1]), drugą zaś oznaczyć można zapomocą pomiarów przewodnictwa soli potasowcowych kwasów organicznych, które rozkładają się na jony ilościowo nawet w względnie znacznych stężeniach i na zasadzie prędkości wędrówki metalu potasowcowego.

Najczęściej używa się soli sodowych. Otrzymamy więc:

$$\mu_\infty \text{ soli sodowej badanego ciała} = 51{\cdot}0 + m,$$

gdzie m oznacza prędkość wędrówki anjonu, a 51·0 prędkość wędrówki jonu sodowego w znacznych rozcieńczeniach, ztąd:

$$m = \mu_\infty - 51{\cdot}0,$$

a μ_∞ dla kwasu będzie:

$$\mu_\infty \text{ (kwasu)} = \mu_\infty \text{ (soli)} - 51 + 352$$

$$\text{i} \quad \mu_{\infty\,\text{kw.}} = \mu_{\infty\,\text{soli}} + 301.$$

Przewodnictwo więc graniczne kwasu jest zawsze o 301 jednostek większe, niż przewodnictwo graniczne jego soli sodowej.

Powiedzieliśmy wyżej, że stała k, charakteryzuje każdy elektrolit, przedewszystkiem zaś kwasy, w sposób bardzo znamienny, mianowicie informuje nas bardzo dokła-

---

[1]) Pomiary przewodnictwa wyrażono w odwrotnościach Ohmów.

dnie o stanie elektrolitycznej jego dyssocyacyi w różnych rozcieńczeniach. Zakładając np., że w równaniu:

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = k,$$

$\alpha = 0{\cdot}5$, to jest, że dany elektrolit jest zdyssocyowany w ilości 50%, otrzymamy:

$$\frac{1}{2} = kv; \quad 2k = \frac{1}{v}$$

czyli $2k$ równa się odwrotnej wartości objętości, czyli koncentracyi, w której ciało scharakteryzowane stałą k, ulega dyssocyacyi do połowy.

Porównanie wartości k, otrzymanych dla różnych kw. organicznych jest bardzo pouczające. W niżej podanych zestawieniach używamy zamiast nader małej wartości k, sto razy większą, którą oznaczymy przez K.

W szeregu kwasów tłuszczowych mamy:

	K
kwas mrówkowy $H.COOH$	0·0214 [1])
» octowy $CH_3.COOH$	0·00180
» propionowy $C_2H_5.COOH$ . . .	0·00134
» masłowy $C_3H_7.COOH$	0·00149
» izomasłowy C_3H_7COOH	0·00144
» izowalerianowy C_4H_9COOH . .	0·00161
» kapronowy $C_5H_{11}CO{\cdot}OH$	0·00145.

Rzut oka na powyższą tabelkę przekonywa, że wartość K w pierwszych trzech kwasach stale się zmniejsza, t. j., że substytucya wodoru przez grupę metylową zmniejsza zdolność kw. do rozszczepiania się na jony. W miarę tego, jak wodór ulegający substytucyi znajduje się zdala od grupy karboksylowej, wpływ wstępującej grupy metylowej na zdolność dyssocyacyi wytworzonego wyższego

[1]) Pomiary starsze Ostwalda i uczniów jego wyrażono w jednostkach Siemensa.

homologu się zmniejsza. Widzimy też, że kw. masłowy i izomasłowy mają mniejwięcej taką samą wartość K, co się jednak rzadko w szeregu izomerycznych ciał zdarza. Przekonamy się przeciwnie, że na wartość K, stosunki konstytucyjne i konfiguracyjne mają bardzo wielki wpływ. Stosunki powyższe można określić zresztą jeszcze w ten sposób, że wyłączając kw. mrówkowy, kwasy tłuszczowe wspomniane są mniejwięcej jednakowo silne, gdyż, jak się przekonamy, o »sile« pewnego kwasu, t. j. o większej lub mniejszej zdolności do powodowania pewnych przemian chemicznych, rozstrzyga skłonność jego do rozkładania się na jony.

Znaczny wpływ na siłę kwasu ma substytucya wodorów rdzeniowych przez chlorowce i niektóre grupy atomowe, jak to wykazuje następujące zestawienie:

	K
kwas octowy	0·00180
» jednochlorooctowy . . .	0·155
» dwuchlorooctowy . . .	5·140
» trójchlorooctowy . . .	121·000
» jednobromooctowy . . .	0·138
» cyanooctowy	0·370
» siarkocyanooctowy . . .	0·265
» tioglikolowy	0·0225
» glikolowy	0·0152.

Widzimy, że stopniowe nagromadzenie atomów chloru w kwasie octowym potęguje jego siłę nadzwyczajnie i że potęgowanie to nie stoi w stosunku prostym do ilości wstępujących atomów chloru. Kwasy jednochlorooctowe i jednobromooctowe są mniejwięcej jednakowo silne, cozgadza się ze spostrzeżeniem, że HCl i HBr również są mniejwięcej równie silne. Grupa cyanowa w kwasie cyanooctowym $CH_3 . CN . COOH$ ma znacznie większy wpływ aniżeli brom i chlor, co stoi w sprzeczności z faktem, że kw. cyanowodorowy jest bardzo słabym kwasem. Możnaby

z tego wnosić, że kwas pruski w rzeczywistości nie jest analogiem chlorowcowodorów, ale raczej związkiem imidowym C = N — H. Podobnie silny wpływ ma grupa S CN — siarkocyanowa.

Podstawienie wodoru przez grupę hydroksylową również powiększa siłę kw. octowego, stała K kw. glikolowego jest mniejwięcej 8 razy większa, niż ostatniego. Wstawienie jeszcze jednej grupy hydroksylowej powiększa w dalszym ciągu siłę kw., ale w stopniu stosunkowo mniejszym, K dla kwasu glioksalowego wynosi mianowicie 0·0474. Blizkość położenia grupy hydroksylowej względem karboksylowej nie jest bez wpływu na stałą K, jak to wykazuje badanie kwasów izomerycznych oksypropionowych:

	K
kwas propionowy $CH_3 . CH_2 . COOH$	0·00134
» mleczny $CH_3 . CH . OH . COOH$	0·0138
» β-oksypropionowy $OH . CH_2 . CH_2 . COOH$	0·00311

widzimy, że wpływ grupy OH na siłę kwasu jest tem większy, im bliżej się ona znajduje grupy karboksylowej.

Podobny wpływ mają grupy nitrowe:

	K
kw. kapronowy $C_5 H_{11} COOH$	0·00145
» nitrokapronowy $CH_3 . CH(NO_2) . C . (CH_3)_2 . COOH$	0·0123
» dwunitrokapronowy $CH_3C(NO_2)_2 . C(CH_3)_2 . COOH$	0·0694.

Podobny wpływ ma także jod i to tem silniejszy, im bliżej się znajduje grupy karboksylowej. Stała K kw. α-jodopropionowego jest w przybliżeniu 0·12, β-jodopropionowego zaś 13 razy mniejsza.

Analogiczny wpływ substytuentów i położenia ich względem grup karboksylowych na »siłę« kwasów, spotykamy w szeregu benzolowym:

	K
kwas benzoesowy $C_6 H_5 . COOH$ . . .	0·0060
» o-oksybenzoesowy $C_6 H_4 \langle {COOH \atop OH}$.	0·102

		K
kwas m-oksybenzoesowy	$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix}\right.$.	0·0087
» p-oksybenzoesowy	$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix}\right.$.	0·00286.

Z powyższego zestawienia wynika przedewszystkiem, że kwas benzoesowy jest silniejszy, niż kw. octowy, czyli, że grupa fenilowa ma charakter więcej odjemny, niż metylowa, dalej, że najsilniejszy wpływ na siłę trzech izomerycznych oksykwasów powyższych ma grupa hydroksylowa w ortopozycyi, znacznie słabiej działa OH w pozycyi meta, a znajdując się w pozycyi para powoduje nawet osłabienie kwasu. Nagromadzenie grup hydroksylowych ma oczywiście w następstwie zwiększanie się stałej K, o ile grupy hydroksylowe nie znajdują się w pozycyi para:

		K
kw. oksysalicylowy	$C_6H_3(OH)_2.COOH$ (2, 3)[1] . .	0·114
» »	$C_6H_3(OH)_2.COOH$ (2, 5) . . .	0·108
» α-rezorcylowy	$C_6H_3(OH)_2COOH$ (2, 6) . . .	5·0
» β-rezorcylowy	$C_6H_3(OH)_2.COOH$ (2, 4) . . .	0·052
» protokatechuowy	$C_6H_3(OH)_2.COOH$ (3, 4) . .	0·0033
» sym. dwuhydroksybenzoesowy	$C_6H_3(OH)_2COOH$ (3, 5)	0·0091
» gallusowy	$C_6H_2(OH)_3COOH$ (3, 4, 5)	0·0040
» pyrrogallokarbonowy	$C_6H_2(OH)_3.COOH$ (2, 3, 4)	0·055
» floroglucynokarbonowy	$C_6H_2(OH)_3.COOH$ (2, 4, 6)	2·2.

Zestawienie powyższe, podobnie jak i niektóre poprzednie, poucza, że drugi substytuent, wpływający w podobny sposób na stałą K jak pierwszy, oddziaływa jednak

[1]) Pozycyę grupy COOH oznaczamy przez 1.

naogół słabiej. Podobnie jak hydroksyl oddziaływają chlorowce i grupa nitrowa:

		K
kw. benzoesowy	$C_6H_5.COOH$	0·0060
» o-chlorobenzoesowy	$C_6H_4.ClCOOH$	0·132
» m-chlorobenzoesowy	»	0·0155
» p-chlorobenzoesowy	»	0·0093
» o-bromobenzoesowy	$C_6H_4BrCOOH$	0·145
» m-bromobenzoesowy	»	0·0137
» m-fluorobenzoesowy	$C_6H_4Fl.COOH$	0·0136
» m-cyanobenzoesowy	$C_6H_4.CN.COOH$ . . .	0·0199
» o-nitrobenzoesowy	$C_6H_4(NO_2)COOH$ . . .	0·616
» m-nitrobenzoesowy	» . . .	0·0345
» p-nitrobenzoesowy	» . . .	0·0396
» o-nitrosalicylowy	(1, 2, 3) $C_6H_3(OH).NO_2COOH$	1·57
» p-nitrosalicylowy	(1, 2, 5) »	0·89
» bromonitrobenzoesowy	(1, 2, 6) $C_6H_3(Br)NO_2COOH$	1·400.

Wręcz przeciwny wpływ, niż grupa hydroksylowa, nitrowa i chlorowce na stałą elektrolitycznej dyssocyacyi kwasów ma grupa aminowa. Jako grupa »dodatnia«, zasadowa, powoduje ona zmniejszanie się stałej K:

kwas o-aminobenzoesowy . . .	0·0009
» p-aminobenzoesowy . . .	0·0010
» m-aminobenzoesowy . . .	0·0012

acetylowanie zaś tych grup aminowych nietylko znosi wpływ osłabiający, ale powoduje nawet w dwu przypadkach powiększenie stałej dyssocyacyi:

kw. o-acetaminobenzoesowy	$C_6H_4(NH.COCH_3)COOH$	0·0236
» m-acetaminobenzoesowy	» .	0·0085
» p-acetaminobenzoesowy	» .	0·0052.

Ciekawe są także wyniki pomiarów stałej K dla kwasów geometrycznie izomerycznych:

		K
kwas	maleinowy . . .	1·17
»	fumarowy . . .	0·093
»	cytrakonowy . .	0·340
»	mezakonowy . .	0·079

widzimy, że te kwasy, w których grupy karboksylowe znajdują się blizko siebie, t. zw. cis-kwasy mają wyższą stałą dyssocyacyi, niż kwasy szeregu trans.

Kwasy natomiast, których izomerya polega na różnym układzie atomów i grup atomowych wkoło t. zw. węgla asymetrycznego, jak prawo- i lewoskrętny kw. winny mają identyczne wartości K, jak należało się spodziewać.

Podobnie interesujące rezultaty otrzymano, badając zasady, szczególnie organiczne [1]). Dyssocyują się one elektrolitycznie w myśl równania:

$$R - OH = \overset{+}{R} + \overset{-}{OH}.$$

Stopień tej dyssocyacyi oznacza się zupełnie analogicznie jak dla kwasów, a otrzymane rezultaty wykazują, że jest on zależny także od składu zasad i ich budowy. Wodzian amonowy jest zasadą bardzo słabą, przytaczamy poniżej wszystkie dane eksperymentalne według Brediga:

$$t = 25, \quad \mu_\infty = 237$$

v	μ_v	K
8	3·20	0·0023
16	4·45	0·0023
32	6·28	0·0023
64	8·90	0·0023
128	12·63	0·0023
256	17·88	0·0024

K = 0·0023.

Wodzian metyloaminu jest zasadą znacznie silniejszą:

---

[1]) Bredig. Z. f. physik. Chemie **13**, 290 (1894).

$t = 25, \quad \mu_\infty = 225$

v	μ	K
8	14·1	0·052
16	19·6	0·052
32	27·0	0·051
64	36·7	0·050
128	49·5	0·049
256	65·4	0·047

K = 0·050.

Inne zasady dały wyniki następujące:

	K
Wodzian etyloaminu	0·055
» n-propyloaminu . . .	0·047
» izopropyloaminu . . .	0·053
» izobutyloaminu . . .	0·031
» izoamyloaminu . . .	0·050
» dwumetyloaminu . .	0·074
» dwuetyloaminu . . .	0·126
» dwupropyloaminu . .	0·102
» dwuizobutyloaminu . .	0·048
» dwuizoamyloaminu . .	0·096
» trójmetyloaminu . . .	0·0074
» trójetyloaminu	0·064
» trójpropyloaminu . . .	0·055
» trójizobutyloaminu . .	0·026.

Z powyższego zestawienia wypływa, że zasady trzeciorzędowe są naogół słabsze, niż drugorzędowe, zawierające te same rodniki alkilowe, ale mniejwięcej tak samo silne jak pierwszorzędowe, i że wszystkie zasady organiczne są silniejsze, niż amoniak. Czwartorzędowe zasady są nader silnemi zasadami, dającemi się porównać z wodzianami metali alkalicznych. Z powodu silnej dyssocyacyi elektrolitycznej, nawet w stosunkowo wielkich stężeniach, stałej K nie można z dokładnością obliczyć, np.:

wodzian czterometyloamonu $\mu_\infty = 211$

v	μ
16	205
64	211
256	(213),

wodzian czteroetyloamonu $\mu_\infty = 199$

v	μ
16	176
64	183
256	187.

Charakter ten silnych zasad zachowują zasady czwartorzędowe bez względu na ich budowę i inne substytuenty, np.:

neuryna $C_2H_3(CH_3)_3 . N . OH$, $\mu_\infty = 209$

v	μ
16	202
64	208
256	209,

wodzian jodometylotrójmetyloamonu $\mu_\infty = 204$

v	μ
16	197
64	203
256	202.

Ciekawe wyniki otrzymano także przy badaniu dwuaminów. Hydrazyn okazał się zasadą bardzo słabą:

K = 0·00027 (w przybliżeniu).

Dwuaminy zaś organiczne dały następujące wartości dla K:

etylenodwuamin	0·0084
trójetylenodwuamin	0·035
czworometylenodwuamin .	0·051
pięciometylenodwuamin .	0·073

widzimy, że w miarę oddalenia od siebie grup NH_2, we wzorach strukturalnych tych zasad, siła dwuaminów wzrasta. Stereochemicznie rzecz biorąc, wzrost siły idzie w parze z przybliżeniem się grup aminowych.

Stałą elektrolitycznej dyssocyacyi powyższych dwuzasadowych kwasów obliczono według tego samego, wyżej podanego wzoru, który zastosowano w przypadku kwasów jednowartościowych. Ściśle rzecz biorąc, dyssocyacya dwuzasadowych kwasów odbywa się jednak według dwu odmiennych schematów, mianowicie:

$$R''H_2 = H + HR''$$
$$\text{i } HR'' = H + R''.$$

Badania Ostwalda wykazały jednak, że tak długo, jak stosunek $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ jest mniejszy od 0·5, dyssocyacya odbywa się w myśl tylko równania pierwszego, t. j., że kwasy dwuwartościowe zachowują się tak, jak jednozasadowe. Z chwilą jednak, gdy więcej, niż połowa cząsteczek uległa dyssocyacyi w myśl pierwszego schematu, zaczyna się też dyssocyacya elektrolityczna jonu HR'', a wtedy wzór dla K zastosowania już mieć nie może. Trudność robi w przypadku dwuwartościowych kwasów oznaczenie granicznego przewodnictwa, lecz według Ostwalda można te wartości w przybliżeniu oszacować; zależnie od ilości atomów w cząsteczce kwasu μ_∞ wynosi:

dla kwasów o 12 atomach	. . .	383 [1])
» » » 15 »	. . .	380
» » » 18 »	. . .	378
» » » 22 »	. . .	377
» » » 25 »	. . .	375
» » » 30 »	. . .	374.

Zasady aromatyczne, jak anilina, toluidyna, okazały się bardzo słabemi zasadami. Benzyloamin $C_6H_5.CH_2.NH_2$

[1]) Przewodnictwa oznaczono w odwrotnościach jednostek Siemensa.

(względnie jego wodzian) jest zasadą słabszą, niż metyloamin, osłabienie to przypisać trzeba »ujemnemu« charakterowi grupy fenilowej. Inne cyklowe zasady, jak wodzian piperydyny i koniiny są znacznie silniejszemi zasadami (K = 0·158, względnie K = 0·132). Wreszcie ciała zbudowane analogicznie, jak czwartorzędowe zasady, mianowicie wodzian czterometylofosfonu $(CH_3)_4 . P - OH$, czterometyloarsonu $(CH_3)_4 . As - OH$, trójmetylosulfinu $(CH_3)_3 S . OH$ i inne, są również bardzo silnemi zasadami, na podobieństwo wodzianów metali grupy potasowców[1]).

Wreszcie zwrócimy uwagę jeszcze na jedno zastosowanie przewodnictwa elektryczności, mianowicie na oznaczenie zapomocą niego zasadowości kwasów. Przy porównaniu cząsteczkowych przewodnictw soli potasowcowych jedno-, dwu- i trójwartościowych kwasów w rozcieńczeniach 32 l. i 1024 l., zauważył mianowicie Ostwald[2]) następującą regułę. Różnica pomiędzy μ_{32} i μ_{1024} dla soli sodowych kwasów jednowartościowych waha się w granicach 10—13, dla soli kwasów dwuwartościowych wynosi wspomniana różnica dwa razy tyle, a trójwartościowych kwasów trzy razy. Zasadowość więc badanego kwasu otrzymamy, dzieląc różnicę przewodnictw $\mu_{1024} - \mu_{32} = \Delta$ przez 10. Stosunki te ilustrują następujące przykłady:

sól sodowa kwasu benzolosulfonowego $C_6H_5 . SO_2 O Na$

v	μ_v	Δ
32	69·1	11·5
1024	80·6	11·5,

[1]) Zwrócić jeszcze należy uwagę na tę okoliczność, że stopnia elektrolitycznej dyssocyacyi bardzo słabych zasad nie można oznaczyć dokładnie przez bezpośrednie pomiary przewodnictwa. Można go jednak oznaczyć pośrednio, przez określenie stopnia hydrolizy soli takich zasad z kwasami silnymi.

[2]) Z. f. phys. Chemie 1, 74 (1887). 2, 901 (1888).

sól sodowa kwasu pikrynowego

32	66·6	11·0
1024	77·7	11·0,

sól sodowa kwasu cytrakonowego

32	77·6	18·9
1024	96·6	18·9,

sól sodowa kwasu szczawiowego

32	93·0	22·5
1024	115·4	22·5,

sól sodowa kwasu pirydynotrójkarbonowego

32	82·1	31·0
1024	113·1	31·0,

sól sodowa kwasu cytrynowego

32	80·5	27·7
1024	108·2	27·7.

Pomiary przewodnictwa chemicznego dziś wykonywają stale w pracowniach chemicznych organicznych. Znajomość stałej elektrolitycznej dyssocyacyi jest tak samo nieodzowną dla charakterystyki kwasu lub zasady, jak punktu topliwości lub wrzenia, jak ciężaru właściwego lub stałej refraktometrycznej. a tę jeszcze ma doniosłość, że pozwala natychmiast określić w sposób nader ścisły jednę z najważniejszych własności ciał złożonych, mianowicie ich »siłę«, czyli zdolność do spowodowywania pewnych przemian chemicznych. Elektrochemii zawdzięczamy wreszcie także ścisłe sformułowanie pojęcia kwasu i zasady, a tej znów okoliczności jasny pogląd na cały szereg przemian, dawniej zupełnie niezrozumiałych. Wyżej omówiliśmy już wpływ konstytucyi na stałą elektrolitycznej dyssocyacyi, wykazaliśmy, jak bardzo zależną jest zdolność

grupy karboksylowej do odszczepiania wodoru pod postacią jonu od wpływu grup, znajdujących się w blizkiem względem niej sąsiedztwie i natury całego układu cząsteczki. Pozostaje nam jeszcze zbadać, czy kwasowy charakter przywiązany jest wyłącznie do grup atomowych OH, CO OH i SO_2 OH i podobnych, jak to przypuszczano dawniej i czy w szeregu związków organicznych tylko ciała, zawierające azot, niekiedy siarkę, selen lub tellur i jod, posiadać mogą zasadowe własności. Poglądy nowoczesne, oparte właśnie na elektrochemii, rozstrzygnięcie tego rodzaju pytań bardzo nam ułatwiają. Wiemy dziś, że elektrolitem może być tylko sól, kwas lub zasada, chcąc się więc przekonać, czy badany związek zaliczyć wypada do tego rodzaju ciał, badamy jego przewodnictwo elektryczności w roztworach wodnych, albo wogóle w takich rozpuszczalnikach, które same przez się przewodzą elektryczności bardzo źle, lecz posiadają znaczną, t. zw. siłę dyssocyującą. Badań systematycznych, rozległych, wprawdzie jeszcze nie posiadamy, materyał jednak doświadczalny rośnie z dnia na dzień, w niedalekiej przyszłości wszystkie ważniejsze grupy ciał zbadane będą w tym kierunku dokładnie. Dziś wiemy już, że węglowodory nasycone wogóle nie posiadają kwasowego charakteru, u nienasyconych zaś daje się on spostrzedz, aczkolwiek w małym tylko stopniu. Przewodnictwo np. wodnych roztworów acetylenu[1]) jest nader małe, ale w każdym razie większe, niż wody, ciało to jest więc niewątpliwie elektrolitem, kwasem, aczkolwiek zapewne najsłabszym, jaki znamy. Z kwasowym charakterem acetylenu stoi też w zgodzie zdolność jego do wytwarzania soli srebrowej, wapniowej itd.

Podobny wpływ podwójnych wiązań węglowych na odszczepianie jonów wodorowych spotykamy także w fluorenie $\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array}\!\!>CH_2$ i w innych podobnie zbudowanych wę-

[1]) Bredig i Ursoff. Z. für Elektrochemie 3, 116.

glowodorach, jak w indenie i cyklopentandienie. Obecność podwójnych wiązań w obu benzolowych układach fluorenu powoduje, że wodór grupy CH_2 otrzymuje »kwasowy charakter«, t. j. odszczepia się pod postacią wolnego jonu i podstawia przez pierwiastki metaliczne. Znana jest

$$\text{np. sól: } \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!> CH . K.$$

Z drugiej strony znane są także fakty, które przekonywują, że niekiedy atomy węgla odgrywają także rolę składników, nadających cząsteczce charakter zasadowy, jak to wykazały badania Kehrmanna[1]), Baeyera, Villigera[2]) i Waldena[3]). Najdokładniej pod tym względem zbadano trójfenilokarbinol $(C_6H_5)_3 . C . OH$, który jest w stanie reagować z chlorowcowodorami, podstawiając grupę OH przez Cl, i który rozpuszczony w płynnym bezwodniku siarkowym, wykazuje stopień elektrolitycznej dyssocyacyi, zbliżony do charakteryzującego trzeciorzędowe zasady z układem pierścieniowym. Elektrolitem jest także trójfenilochlorometan $C . Cl(C_6H_5)_3$, badany w roztworze płynnego bezwodnika siarkawego, w przeciwstawieniu do jodku allilu i estru izobutylowego kwasu fenilobromooctowego $C_6H_5CHBrCOOC_4H_9$, które prądu zupełnie przewodzić nie są w stanie. Badania Waldena wykazały, że wogóle tylko t. zw. sole trzeciorzędowe karbonowe budowy $R_1R_2R_3 . C — X (X = Cl, Br, albo I)$, ulegają w mniejszym lub większym stopniu elektrolitycznej dyssocyacyi, drugorzędowe i pierwszorzędowe, budowy $R_1R_2HC — X$ względnie $R_1HHC — X$, nie są przewodnikami wcale. Ilość więc rodników alkilowych lub acylowych, stojących w związku z węglem, przedewszystkiem ma wpływ na zdolność ulegania elektrolitycznej dyssocyacyi pochodnych metanu, na stopień zaś tej dyssocyacyi

---

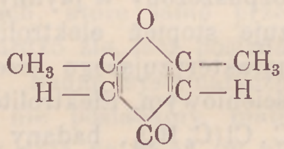
1) Ber. 32, 2001 (1899).
2) Ber. 35, 1189 (1902).
3) Ber. 35, 2018 (1902).

ma niezmiernie wielki wpływ (oprócz stężenia oczywiście) natura owych rodników.

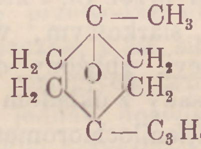
Niemniej niespodziewane były wyniki szeregu prac, które wykazały, że tlen może również powodować zasadowy charakter związków, mianowicie wtedy, gdy odgrywa rolę pierwiastka czterowartościowego. Do związków tego rodzaju zaliczają np. eter etylowy, który z kwasem solnym wytwarza połączenie [1]):

$$[(C_2H_5)_2O]_2HCl.$$

»Zasadowy charakter« tlenu, podobnie jak węgla, zależny jest zresztą w wielkim stopniu od budowy całej cząsteczki, w skład której wchodzi. Najsilniejszemi zasadami z pomiędzy licznych już dotychczas zbadanych ciał tego rodzaju, są dwumetylopyrron i cyneol:

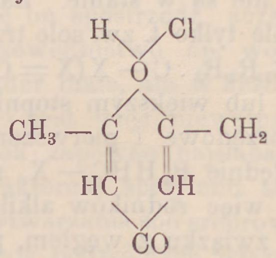


dwumetylopyrron



cyneol

Chlorowodorek pierwszego z przytoczonych ciał formułują jak następuje:



Powyższe dane oczywiście tylko w przybliżeniu odzwierciadlają wielkie bogactwo nagromadzonych w ostat-

---

[1]) Bayer i Villiger. Ber. 34, 2678, 3612 (1901). Sackur. Ber. 35, 1242 (1902).

nich czasach faktów, wystarczą jednak może do poparcia zdania, że pojęcie dotychczasowe o charakterze grup, nadających związkom charakter kwasów i zasad było zbyt ciasne [1]).

Chemiczna kinetyka na usługach badań konstytucyjnych.

Badanie prędkości przemian chemicznych przekonało, że czynnik konstytucyjny odgrywa i w kinetyce chemicznej niepoślednią rolę. Alkohole np. trzeciorzędowe esteryfikują się powolniej, niż pierwszorzędowe, inwersya cukru, albo wogóle procesy hydrolityczne, odbywają się prędzej pod wpływem kwasu o-hydroksybenzoesowego, niż parahydroksybenzoesowego i t. d. Badania tego rodzaju nie dają nam wprawdzie podobnej bezpośredniej odpowiedzi co do konstytucyi badanego ciała, jak studya wolumenometryczne lub refraktometryczne, pomimo to mają niezmiernie ważne znaczenie, albowiem informują o wpływie budowy ciał na przemiany, jakim materya podlegać może, a niejednokrotnie dają odpowiedź, dlaczego reakcya pomiędzy pewnemi ciałami odbywa się w pewmym określonym kierunku.

Podstawowe prawo chemicznej kinetyki, z którem pobieżnie zapoznaliśmy się już w rozdziale poprzednim, omawia, że prędkość reakcyi odwracalnej, będącej następstwem oddziaływania chemicznego pomiędzy czterema różnymi gatunkami cząsteczek, wyraża się przez wzór:

$$V = v - v_1 = k c_1 c_2 - k_1 c_1' c_2'.$$

Znacznie prościej przedstawia się sprawa, gdy mamy do czynienia z reakcyą, w której prędkość v_1 jest znikomo mała, t. j., gdy reakcya ogólna, z powodu bardzo małej szybkości reakcyi pomiędzy cząsteczkami A_1' i A_2', będącemi produktami reakcyi wstępnej, wydaje się nieodwracalną, gdy nadto przemianie chemicznej podlega tylko jeden

[1]) Porównaj także str. 63 i 64.

gatunek cząsteczek. Prędkość przemiany chemicznej tej cząsteczki będzie tutaj również proporcyonalną do koncentracyi i pewnej wartości stałej, zależnej tylko od temperatury i natury chemicznej ciała, otrzymamy więc:

$$v = k c_1 .$$

Prędkością w chemicznej kinetyce nazywa się oczywiście ilość ciała ulegająca przemianie w jednostce czasu. Jeżeli a oznacza ilość ciała przed rozpoczęciem reakcyi, a x tę ilość, która uległa przemianie w czasie t, to $a - x$ przedstawia ilość ciała jeszcze niezmienionego po upływie czasu t, do której to ilości szybkość przemiany stoi w stosunku prostym, czyli ogólnie prędkość:

(1) $$\frac{dx}{dt} = k(a - x),$$

jeżeli k oznacza współczynnik prędkości. Całkując, otrzymamy:

(2) $$- ln(a - x) = kt + \text{const.}$$

Dla oznaczenia const., zakładamy, że czas liczyć się będzie od chwili, gdy reakcya wogóle zostanie w bieg puszczoną, t. j., gdy x jeszcze równa się 0, mamy wtedy $x = 0$, $t = 0$, czyli:

$$\text{const.} = - ln\, a.$$

Równanie (2) otrzyma teraz postać:

$$- ln(a - x) = kt - ln\, a,$$

(3) $$\text{i} \quad k = \frac{1}{t} ln \frac{a}{a - x}.$$

Słuszność powyższych założeń okaże się, jeżeli wyraz znajdujący się z prawej strony równania (3), rzeczywiście przedstawiać sobą będzie wartość stałą. Liczne pomiary przekonały, że jest tak w istocie. Klasycznym przykładem tego rodzaju reakcyj jest t. zw. inwersya cukru trzcinowego, odbywająca się według równania:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6 .$$

Wprawdzie według powyższego schematu w reakcyi biorą udział dwa ciała, ponieważ można jednak dobrać

warunki w ten sposób, aby masa wody w porównaniu z masą cukru bardzo przeważała, i ponieważ masa ostatniej w takim razie zmieniać się będzie skutkiem reakcyi stosunkowo bardzo nieznacznie, więc można ją wypuścić z rachunku, uważając ją li tylko jako środowisko, w którem przemiana biozy się odbywa.

Słuszność powyższego wzoru, a więc i prowadzących do niego założeń, stwierdza się w istocie znakomicie przez eksperyment. Ilość cukru trzcinowego, ulegającego hydrolizie w czasie t można z łatwością oznaczyć przez pomiary stopnia skręcania płaszczyzny polaryzowanego światła przez hydrolizowane roztwory. Jeżeli α_0 oznacza kąt skręcania (dodatni) w czasie $t = 0$, odpowiadający użytej do eksperymentu ilości a cukru trzcinowego, α_0' kąt skręcania (ujemny) po dokonaniu całkowitej inwersyi, i wreszcie α kąt skręcania w czasie t, i x odpowiadającą mu ilość cukru przemienionego, to, ponieważ wszelkie ciała skręcają płaszczyznę proporcyonalnie do koncentracyi, otrzymamy:

$$x = a \frac{\alpha_0 - \alpha}{\alpha_0 - (-\alpha_0')} = a \frac{\alpha_0 - \alpha}{\alpha_0 + \alpha_0'},$$

przyczem, oczywista, gdy $t = 0$, $\alpha = \alpha_0$, a zatem i $x = 0$; w czasie $t = \infty$, $\alpha = -\alpha_0'$, czyli $x = a$.

Przytoczona niżej tabelka (str. 162) przedstawia przebieg inwersyi 20% roztworu cukru trzcinowego w temperaturze 25°, w obecności 0·5 n. kwasu mlecznego. Zamiast logarytmów naturalnych posługiwano się logarytmami dziesiętnymi.

Liczby ostatniej kolumny wahają się jak widzimy w istocie tylko w bardzo ciasnych granicach.

Porównywując szybkość hydrolizy pod wpływem różnych kwasów, przekonano się, że wartość k zmienia się z naturą kwasu bardzo znacznie, jak to uwidocznia następująca tabelka podana przez Ostwalda, w której współczynniki k sprowadzono do współczynnika dla kwasu solnego $= 1$:

kwas		kwas	
solny	1·000	trójchlorooctowy .	0·754
HNO_3	1·000	dwuchlorooctowy .	0·271
$HClO_4$	1·035	jednochlorooctowy	0·0484
H_2SO_4	0·536	mrówkowy	0·0153
benzolosulfonowy .	1·044	octowy	0·0040

t (w minutach)	α	$\frac{1}{t}\log_{10}\frac{a}{a-x}$
0	34·50	—
1435	31·10	0·2348
4315	25·00	0·2359
7070	20·16	0·2343
11360	13·98	0·2310
14170	10·61	0·2301
16935	7·57	0·2316
19815	5·08	0·2291
29925	— 1·65	0·2330
∞	— 10·77	—
	średnia . . .	0·2328

Porównanie powyższego zestawienia z tem, które daje pojęcie o stopniu elektrolitycznej dyssocyacyi różnych kwasów w analogicznych stężeniach (powyższa tabelka odnosi się do $\frac{1}{2}$ n. roztworów kwasów) przekonało, że według współczynników hydrolizy kwasy szeregują się w sposób zupełnie taki sam, jak według współczynników elektrolitycznej dyssocyacyi, t. j., że im silniej kwas dany jest zdyssocyowany elektrolitycznie, tem silniej powodować może hydrolizę. Z tego więc wypływa, że katalityczne działanie kwasów w reakcyach hydrolitycznych sprowadza się w pierwszym rzędzie do wolnych jonów wodorowych. Wprawdzie nie istnieje, jak stwierdzono, bezpośrednia proporcyonalność pomiędzy ilością jonów wodorowych i prędkością inwersyi. Pół normalny roztwór kwasu solnego inwertuje 6·07 razy prędzej, niż 0·1 normalny roztwór, aczkolwiek pierwszy zawiera tylko 4·64

razy więcej wolnych jonow, niż ostatni. Obecność więc innych jonów potęguje katalityczne działanie jonów wodorowych, przyczyny tego zjawiska jednak nie znamy [1]). Ponieważ, jak widzieliśmy, prędkość hydrolizy zależy od wolnych jonów wodorowych, a zdolność wytwarzania ostatnich między innemi także od konstytucyi kwasów, więc wnioski, które podaliśmy w rozdziale poprzednim, o zależności współczynnika elektrolitycznej dyssocyacyi od konstytucyi kwasów, mają także wartość w tym dziale chemicznej kinetyki. Kwasy zdyssocyowane w stopniu znacznym, w stężeniach stosunkowo nawet wielkich, hydrolizują prędzej, niż kwasy zdyssocyowane mniej, są więc silniejsze niż ostatnie; zastosowane w ilościach równocząsteczkowych pierwsze spowodują hydrolizę prędzej, niż tamte.

Reakcye podobne w zasadzie do hydrolizy albo inwersyi cukru trzcinowego nazywamy jednocząsteczkowemi, gdyż w nich przemianie ulega tylko jeden rodzaj cząsteczek. Do reakcyj tego rodzaju można zaliczyć także katalizę estrów, t. j. przyspieszenie rozkładu tych ciał na kwasy i alkohole pod wpływem kwasów, czyli wolnych jonów wodorowych. Reakcya wspomniana odbywa się jak wiadomo według równania:

$$R.COOR_1 + H_2O = R.COOH + R_1.OH.$$

Ponieważ odnośne eksperymenty odbywają się w obecności wielkiego nadmiaru wody, więc reakcya odbywa się, zgodnie z regułami równowagi chemicznej, wyłącznie niemal w myśl powyższego rozkładowego równania, t. j., że reakcya odwrotna w rzeczonych warunkach nie zachodzi prawie wcale. Badanie szczegółowe katalizy estrów dało następujące wyniki. Prędkość rozkładu jest w każdej chwili proporcyonalną do koncentracyi, wpływ kataliczny kwasu

---

[1]) Wielki wpływ na prędkość hydrolizy przez kwasy ma obecność soli obojętnych. Porównaj Spohr. J. pr. Chem. [2], 32, 32 (1885). Arrhenius. Z. f. phys. Chemie 4, 226 (1889).

wzrasta z wzrostem współczynnika dyssocyacyi ostatniego, a współczynnik szybkości jest przybliżenie proporcyonalny do ilości wolnych jonów wodorowych; obecność soli obojętnych powiększa działanie kataliczne jonów wodorowych. Badanie więc prędkości rozkładu estrów może dać pojęcie o ilości wolnych jonów wodorowych, obecnych w danym roztworze. O zastosowaniu takiem praw chemicznej kinetyki mowa jeszcze będzie poniżej.

Nieco więcej skomplikowanie przedstawiają się reakcye dwucząsteczkowe, albo t. zw. reakcye drugiego rzędu, w których badać wypada oddziaływanie na siebie dwu cząsteczek różnych ciał, np. zmydlanie estrów pod wpływem wodorotlenków, odbywające się według następującego stechiometrycznego równania:

$$R - CO - O - R_1 + Me.OH = R - CO - O\,Me + R_1.OH.$$

Prędkość reakcyi w tym przypadku jest wprost proporcyonalną do czynnych mas lub koncentracyj każdego rodzaju cząsteczek, a więc do ich iloczynu. Jeżeli a oznacza koncentracyę estru, b koncentracyę wodorotlenku metalowego, a x ilość estru (względnie wodorotlenku, które zużywają się zawsze w równocząsteczkowych ilościach), która ulega zmianie w czasie t, wtedy prędkość zmydlania przedstawia się jak następuje:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)\,(b - x).$$

W przypadku, gdy użyto równocząsteczkowych ilości obu ciał, gdy więc $a = b$, otrzymamy:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)^2,$$

a po zcałkowaniu:

$$\frac{1}{a - x} = kt + \text{const.}$$

Const. oznaczamy podobnie jak w przypadku równania reakcyj pierwszego rzędu, zakładając $x = 0$ dla $t = 0$, a wtedy otrzymamy:

$$k = \frac{x}{t(a - x)a}.$$

Liczne pomiary prędkości zmydlania estrów pod wpływem rozmaitych wodorotlenków metali, wykonane przez Ostwalda przekonały o słuszności powyższego wzoru, aczkolwiek w niektórych przypadkach otrzymano też wyniki z nim niezgodne, jak w przypadku amoniaku i niektórych (słabych) zasad organicznych. Niezgodności te wytłumaczono później w sposób zupełnie zadawalniający, opierając się na elektrolitycznej teoryi dyssocyacyi. W myśl tej teoryi, równanie odzwierciadlające proces zmydlenia, formułować należy jak następuje:

$$R.COOR_1 + \overset{+}{Na} + \overset{-}{OH} = R.CO\overset{-}{O} + \overset{+}{Na} + R_1.OH$$ [1]),

t. j., że jon sodowy przy reakcyi nie odgrywa żadnej roli, a więc można formułować też prościej:

$$R.COOR_1 + \overset{-}{OH} = R.CO\overset{-}{O} + R_1.OH.$$

Równanie, wyrażające prędkość zmydlania estrów, powinno więc uwzględniać czynną masę czyli koncentracyę jonów hydroksylowych, nie zaś wodzianu metalowego. Koncentracya ta w trakcie zmydlania ulega jednak zmianie nietylko dzięki procesowi wyrażonemu przez powyższe równanie stechiometryczne, ale także pod wpływem wytworzonych soli kwasów tłuszczowych, wytwarzających się z biegiem czasu w układzie. Wpływ ten uwidocznia się jednak tylko w przypadku zasad słabych (amoniaku), t. j. zasad zdyssocyowanych tylko w nieznacznym stopniu. Nagromadzenie się wolnych jonów amonowych, np. pochodzących z elektrolitycznej dyssocyacyi soli amonowych utworzonych kwasów, powoduje cofanie się elektrolitycznej dyssocyacyi wodzianu amonowego, a więc zmniejszanie się koncentracyi jonów hydroksylowych.

---

[1]) Inny sposób formułowania tej reakcyi daje Goldschmiedt. Z. f. Elektrochemie **10**, 221 (1904), porównaj Chemik Polski **4**, 330 (1904).

W przypadku zasad silnych, wpływu podobnego soli obojętnych być nie może, gdyż według praw chemicznej równowagi, w mieszaninie dwu elektrolitów, posiadających jon wspólny i w jednakowym stopniu zdyssocyowanych, dyssocyacya jest niezależną od stosunków ilościowych, jeżeli koncentracya pozostaje niezmienioną.

Z powiedzianego wypływa, że prędkość zmydlania estrów jest proporcyonalną do ilości wolnych jonów hydroksylowych, przeświadczenie, które w badaniu budowy ciał dało się wykorzystać wielokrotnie.

Dla kwestyi wpływu budowy ciał na szybkość pewnych przemian chemicznych bardzo ważne były badania Menschutkina[1]) nad szybkością esteryfikacyj różnych alkoholi. Reakcya ta jest jak wiadomo odwracalna:

$$R.COOH + R_1.OH \rightleftarrows R.COOR_1 + H_2O,$$

zdążająca do pewnej równowagi, z różną szybkością, zależną od natury kwasu i alkoholu. Reakcyą, wyrażoną przez pierwszą część równania rządzi równanie przemian chemicznych drugiego stopnia:

$$\left(\frac{dx_1}{dt}\right) = k(a - x)(b - x)$$

reakcyą zaś odwrotną:

$$\left(\frac{dx_2}{dt}\right) = k_1(a_1 - x_1)(b_1 - x_1).$$

Prędkość więc całej przemiany wyrazi się jak następuje:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x) - k_1(a_1 - x_1)(b_1 - x_1).$$

Wspomniany autor nie korzystał jednak z powyższego, jedynie uzasadnionego wywodu, a uwzględnił jako prędkość reakcyi tę ilość kwasu lub alkoholu, która ulega

[1]) Ann. **195**, 334 (1879). **197**, 193 (1879). Ann. ch. ph. (5), **20**, 289 (1880). **23**, 14 (1881). **30**, 81 (1883).

przemianie podczas pierwszej godziny trwania eksperymentu.

Menschutkin badał przedewszystkiem wpływ natury alkoholu na prędkość esteryfikacyi kwasu octowego w temp. 155°. Okazało się, że wszystkie alkohole normalne pierwszorzędowe, nasycone esteryfikują się z mniejwięcej z jednakową prędkością. Alkohole pierwszorzędowe, nienasycone i należące do szeregu izo, esteryfikują się nieco powolniej. Jeszcze mniejszą prędkość esteryfikacyi wykazują alkohole drugorzędowe, a trzeciorzędowe zachowują się naogół tak odpornie, że ściślejszych pomiarów zrobić się nie dało. Podobne stosunki zauważono, badając prędkość esteryfikacyi różnych kwasów przez ten sam alkohol.

Najprędzej ulegają esteryfikacyi kwasy pierwszorzędowe, drugorzędowe mało im ustępują, natomiast trzeciorzędowe esteryfikują się nader powolnie.

Ciekawe są też badania tego samego badacza [1]) nad prędkością tworzenia się aminów, przez działanie bromków alkilowych na amoniak lub aminy wogóle. Operowano w roztworze benzolowym w temp. 100°, stosując na jedną cząsteczkę bromku alkilowego dwie cząsteczki aminu. Reakcya odbywać się winna według wyżej podanego równania dla przemian dwucząsteczkowych, przyczem zgodnie z warunkami eksperymentu $a = 2b$, a dla stałej prędkości otrzymamy:

$$c = \frac{1}{t} ln \frac{a - \frac{x}{2}}{a - x}.$$

Otrzymane rezultaty streścić można jak następuje: bromek metylu i allilu reagują naogół najprędzej (w porównaniu z bromkiem etylu i propylu). Z pomiędzy zaś aminów największą prędkością odznaczają się metyloaminy. Amoniak reaguje mało energicznie, jeszcze mniej dwupro-

[1]) Ber. **28**, 1398 (1895). Z. f. phys. Chem. **17**, 227 (1895).

pyloamin i trójetyloamin. Uwidocznia się więc wpływ składu łańcuchów węglowodorowych na prędkość reakcyi bardzo wyraźnie. Rozróżnić przytem można następujące trzy główne typy reakcyj.

Do pierwszego zaliczymy takie, przy których maximum prędkości odpowiada tworzeniu się aminów trzeciorzędowych lub soli amonowych. Do tej kategoryi należą przedewszystkiem aminy, zawierające grupę metylową, jak poucza tabelka poniżej podana, w której liczby oznaczają współczynniki prędkości $\times 10^6$:

$$NH_3 + CH_3Br = 5471$$
$$(CH_3)_2NH_2 + CH_3Br = 31910$$
$$(CH_3)_2NH + CH_3Br = 59954$$
$$(CH_3)_3N + CH_3Br = 47437.$$

Podobne stosunki stwierdzono dla etylometyloaminu i allilometyloaminu.

Drugi typ charakteryzuje się przez to, że maximum prędkości odpowiada wytwarzaniu się aminów drugorzędowych, np.:

$$NH_3 + C_2H_5Br = 124$$
$$C_2H_5NH_2 + C_2H_5Br = 214$$
$$(C_2H_5)_2NH + C_2H_5Br = 182$$
$$(C_2H_5)_3N + C_2H_5Br = 30.$$

Do trzeciego typu wreszcie zalicza Menschutkin takie reakcye, przy których maximum prędkości osięga się już w pierwszym stadyum, mianowicie przy wytwarzaniu zasad pierwszorzędowych, np.:

$$NH_3 + CH_3Br = 5471$$
$$CH_3NH_2 + C_2H_5Br = 490.$$

Podobnych badań wykonano dość dużo, możemy na nie z braku miejsca tylko wskazać[1]). Bezpośredniego za-

[1]) Goldschmidt. Ber. 29, 1369, 1899 (1896). 30, 670 (1897). 32, 355 (1899). Evans Z. phys. Chemie 7, 337 (1891). Goldschmidt Ber. 28, 3218, 29, 2208 (1896).

stosowania do zagadnień konstytucyjnych badania tego rodzaju wprawdzie jeszcze nie mają, ale uwidoczniają, w sposób bardzo wyraźny, wielki wpływ konstytucyi ciał na szybkość przemian chemicznych wogóle.

Prawa chemicznej kinetyki i statyki znalazły przedewszystkiem zastosowanie przy badaniu ciał tautomerycznych, o czem jest mowa w osobnym rozdziale. Skorzystano przytem także z poglądów, jakie nowoczesna chemia fizyczna zdobyła na zjawisko t. zw. hydrolizy soli i dlatego zmuszeni jesteśmy w zarysie przynajmniej zapoznać się z nimi.

Estry rozkładają się jak wiadomo pod wpływem wody na kwasy i alkohole, podobny rozkład zachodzi też w przypadku niektórych soli, jak np. cyanku potasowego:

$$KCN + HOH \rightleftarrows KOH + HCN.$$

Roztwory tej soli w wodzie posiadają jednak odczyn alkaliczny, równanie więc powyższe, w którem mamy równoważne ilości wodzianu potasowego i kw. cyanowodorowego nie oddaje ściśle prawdziwego stanu rzeczy, do zrozumienia którego niezbędną jest pomoc teoryi elektrolitycznej dyssocyacyi.

Woda czysta podlega podobnie jak kwasy, zasady lub sole elektrolitycznej dyssocyacyi, aczkolwiek w bardzo nieznacznym stopniu. Okoliczność tę tłumaczy właśnie fakt, że sole silnych kwasów z słabemi zasadami, albo słabych kwasów z silnemi zasadami podlegają t. zw. hydrolitycznej dyssocyacyi. Obecność wolnych jonów wodorowych (pochodzących z wody) w roztworze obojętnej soli, bardzo słabego kwasu powoduje, że anjon połączy się z jonem wodorowym, dając niezdyssocyowaną cząsteczkę kwasu, a tem samem wzrośnie ilość jonów hydroksylowych do tego stopnia, że obecność ich wykryć można zwykle używanymi odczynnikami. Podobnie rzecz się mieć będzie w przypadku soli silnego kwasu z słabą zasadą. Katjon połączy się z jonem hydroksylowym na cząsteczkę

obojętną, ilość jonów wodorowych tem samem wzrośnie. W przypadku wreszcie soli słabego kwasu i słabej zasady, oba jony wody wyzyskane będą mniejwięcej w tym samym stopniu, skutkiem czego roztwór może posiadać odczyn obojętny, szczególnie wtedy, gdy stałe elektrolitycznej dyssocyacyi obu ciał są identyczne.

Stopień hydrolizy można obliczyć na zasadzie znajomości współczynników elektrolitycznej dyssocyacyi kwasów i zasad wytwarzających daną sól, samej soli i wreszcie stałej dyssocyacyi wody.

Wyobraźmy sobie, że pewien kwas SH i woda działają na zasadę B . OH[1]). Uwzględnić wtedy musimy następujący szereg przemian:

1) elektrolityczną dyssocyacyę soli SB: $SB \rightleftarrows \overset{-}{S} + \overset{+}{B}$,

2) » » kwasu SH: $SH \rightleftarrows \overset{-}{S} + \overset{+}{H}$,

3) » » zasady B . OH:

$BOH \leftrightarrows \overset{+}{B} + \overset{-}{OH}$,

4) elektrolityczną dyssocyacyę wody HOH:

$HOH \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{-}{OH}$,

5) reakcya pomiędzy solą i wodą: $SB + H_2O \rightleftarrows SH + BOH$.

Koncentracyę poszczególnych powyższych ciał obojętnych i jonów, oznaczymy jak następuje:

$$SB - C_1,\quad SH - C_2,\quad BOH - C_3,\quad \overset{+}{B} - c_1,$$

$$\overset{+}{H} - c_2,\quad \overset{-}{S} - c_1',\quad \overset{-}{OH} - c_2'.$$

Zastosowanie prawa działania mas do powyższych pięciu przemian, da nam równania następujące:

1) $K_1 C_1 = c_1 c_1'$

2) $K_2 C_2 = c_1' c_2$

3) $K_3 C_3 = c_1 c_2'$

4) $K_4 = c_2 c_2'$

5) $K_5 C_1 = C_2 C_3$.

[1]) Nernst. Theoretische Chemie etc. 1900.

W równaniach tych K_1 oznacza współczynnik dyssocyacyi soli, który dla soli dwujonowych jest wartością stałą, K_2 i K_3 współczynniki dyssocyacyi kwasu i zasady, K_2 współczynnik dyssocyacyi wody, oznaczony różnemi metodami przez cały szereg badaczów[1]), K_5 wreszcie jest współczynnik równowagi hydrolizy. Mnożąc równania 2 i 3 i dzieląc iloczyn przez pierwsze, otrzymamy:

$$C_2 C_3 = C_1 \frac{K_1}{K_2 K_3} c_2 c_2',$$

a ponieważ $c_2 c_2' = K_4$:

$$C_2 C_3 = C_1 \frac{K_1 K_4}{K_2 K_3}.$$

albo (z równania 5-go):

$$K_5 C_1 = C_1 \frac{K_1 K_4}{K_2 K_3}$$

czyli:

$$K_5 = \frac{K_1 K_4}{K_2 K_3}.$$

Dochodzimy więc do rezultatu, że współczynnik równowagi hydrolizy soli, czyli stopień hydrolizy, można obliczyć, znając współczynnik elektrolitycznej dyssocyacyi kw. i zasady, wytwarzających sole i współczynniki dyssocyacyi soli i wody. Wartość powyższego równania zmniejsza jednak ta okoliczność, że współczynniki K dla silnych kwasów i zasad, jak również soli, nie są stałe.

Z tego powodu stopień hydrolitycznej dyssocyacyi oznacza się w praktyce przez oznaczanie koncentracyi jonów wodorowych, albo jonów hydroksylowych[2]), stosownie do tego, czy przy hydrolizie wytwarza się kw. lub zasada.

W przykładzie wyżej przytoczonym:

$$KCN + HOH \rightleftarrows KOH + HCN,$$

---

[1]) Z. physik. Ch. **20**, 283 (1896). **11**, 805 (1893). **12**, 514 (1893). Wied. Ann. **53**, 209 (1894).

[2]) Shields. Z. f. phys. Ch. **12**, 167 (1893).

ilość wytworzonych jonów hydroksylowych oznaczyć można, badając przebieg zmydlania estrów pod wpływem tych jonów:

$$CH_3 . CO\,OC_2H_5 + KOH = CH_3 . CO\,OK + C_2H_5OH,$$

przebieg odbywający się, jak wiadomo według (patrz wyżej) równania:

$$(1) \qquad \frac{dx}{dt} = k\,(C - x)\,(C_1 - x),$$

gdzie k jest współczynnikiem prędkości, C i C_1 koncentracye początkowe estru i zasady, a x ilość estru zmydlonego w czasie t.

Prawo działania mas, zastosowane do powyższego hydrolitycznego przebiegu, da nam:

$$k\,M_1\,d_1 \times M_2\,d_2 = k_1\,M_3\,d_3 \times M_4\,d_4,$$

gdzie M_1 i d_1 i t. d. oznacza koncentracye i stopnie dyssocyacyi KCN, HOH, KOH i HCN. W równaniu tem możemy jednak opuścić wartości d_1, d_2...., gdyż stosunek stopni dyssocyacyi KCN i HOH z jednej strony, a KOH i HCN z drugiej, jest niemal wartością stałą, otrzymamy więc

$$(2) \qquad k\,M_1 \times M_2 = k_1\,M_3 \times M_4.$$

Oznaczmy teraz początkową koncentracyę cyanku potasowego przez C_2, koncentracyę wodzianu potasu przez A i przez x koncentracyę utworzonego octanu potasowego; w takim razie rzeczywista koncentracya cyanku potasowego jest $C_2 - x - A$, a koncentracya cyanowodoru $A + x$. Podstawiając te wartości w równaniu (2), otrzymamy:

$$k\,(C_2 - x - A)\,M_2 = k_1\,A\,(A + x),$$

a ponieważ koncentracya wody się nie zmienia, więc napiszemy:

$$(3) \qquad (C_2 - x - A)\,K = A\,(A + x),$$

$$\text{gdzie} \quad K = \frac{k\,M_2}{k_1}.$$

Po pierwszych kilku minutach przemiany, A w porównaniu z x jest bardzo małe, a wtedy mamy:

$$A = \frac{K(C_2 - x)}{x}. \qquad (4)$$

Wstawimy teraz w równaniu (1) za $C_1 - x$ ($C_1 - x$ i A oznaczają według założenia koncentracyę wodzianu potasowego) znak A i otrzymamy po małej przeróbce:

$$A = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{C - x} \cdot \frac{1}{k}. \qquad (5)$$

Z równań wreszcie (4) i (5) otrzymamy:

$$\frac{dx}{dt} \frac{1}{C - x} \cdot \frac{1}{k} = \frac{K(C_2 - x)}{x}; \quad K\,dt = \frac{x\,dx}{k(C - x)(C_2 - x)}$$

a po zcałkowaniu:

$$K = \frac{\frac{C_2}{C - C_2} ln \frac{C_2 - x_0}{C_2 - x_1} - \frac{C}{C - C_2} ln \frac{C - x_0}{C - x_1}}{k(t_1 - t_0)} \qquad (6)$$

Współczynnik prędkości k w temp. 24·2° oznaczyli Warder, Reicher, Arrhenius i inni; wynosi on dla wodzianu potasowego 6·22.

Na zasadzie wartości K oblicza się koncentracyę wodzianu potasowego A przed rozpoczęciem zmydlania, według równania (3); na początku bowiem reakcyi $t = 0$ i $x = 0$, a wtedy:

$(C_2 - A)K = A^2$, a wobec małości A w porównaniu z C_2, w przybliżeniu $A = \sqrt{KC_2}$.

Procentową zaś ilość hydrolitycznie rozłożonego cyanku potasowego otrzymamy z wzoru:

$$\frac{100\,A}{C_2}.$$

Co się tyczy eksperymentalnego oznaczenia postępującego rozkładu octanu etylowego, to wykonywano go w ten sposób, że roztwory o znanem stężeniu cyanku potasowego

i octanu etylowego mieszano w temp. 24·2° i w pewnych odstępach czasu oznaczano ilość wytworzonego kwasu octowego przez szybkie miareczkowanie wodzianem sodowym. W niżej załączonej tabelce mamy w pierwszej kolumnie czas t, wyrażony w minutach, w drugiej koncentracyę (wyrażoną w 0·01 gr. cząsteczek w litrze) $C_2 - x$, w trzeciej ilość przemienioną estru, w czawartej $C - x$, a w ostatniej stałą K, oznaczoną w jednostkach dowolnych[1]). Ze średniej ostatnich wartości obliczono następnie charakterystyczną stałą K:

Roztwór 0·9474 n. KCN

t	$C_2 - x$	x	$C - x$	
0	94·74	0·00	39·34	
4	93·40	1·34	38·00	
16	92·28	2·46	36·88	$(313) \times 10^{-7}$
30	91·40	3·34	36·00	324
90	88·72	6·02	33·32	385
210	86·40	8·34	31·00	337
353	84·20	10·54	28·80	342
580	81·20	13·54	25·80	378

średnia $= 353 \times 10^{-7}$

Następujący przykład posłuży do wyświetlenia sposobu obliczania K, względnie A, w czasie gdy eksperyment trwał minut 90, względnie 210 ($t_1 - t_0 = 120$):

$$C_2 = 94·7;\quad C_2 - x_0 = 88·7;\quad C - x_0 = 33·3$$
$$C = 39·3;\quad C_2 - x_1 = 86·4;\quad C - x_1 = 31·0,$$

$$K = \left(-\frac{94·7}{55·4} ln \frac{88·7}{86·4} + \frac{39·3}{55·4} ln \frac{33·3}{31·0}\right) : (120 \times 6·22) = 0·0000091,$$

$$A = \sqrt{0·0000091} \times 0·95 = 0·0029.$$

Stopień hydrolizy:

$$\frac{100 \times 0·0029}{94·7} = 0·306.$$

1) Sposób obrany przez autora nie jest niestety podany.

Stopień hydrolizy soli słabych zasad i kwasów silnych oznacza się, wyzyskując reakcyę jonów wodorowych, jak np. przez badanie prędkości inwersyi cukru trzcinowego [1]), albo przez pomiary przewodnictwa elektryczności [2]). Stopień hydrolizy x wyraża się mianowicie jak następuje:

$$x = \frac{M_v - \mu_S}{\mu_B - \mu_S},$$

gdzie M_v oznacza cząsteczkowe przewodnictwo roztworu zawierającego zhydrolizowaną sól, μ_S przewodnictwo niezhydrolizowanej soli, a μ_B przewodnictwo wolnego kwasu. Jedynie oznaczenie μ_S robi trudności. W przypadku soli niezbyt słabych zasad, przewodnictwo to można oznaczyć według Brediga, badając roztwory soli, zadanych nadmiarem zasady. W innych przypadkach, trzeba zadowolnić się oznaczeniem tego przewodnictwa pośrednio, posługując się prędkościami wędrówki katjonów i anjonów, jak to uczynił Zawidzki [3]) w interesujących swych badaniach nad kwasem kakodylowym.

Woda, która jak widzieliśmy wywołuje zjawisko hydrolizy, nie jest zresztą jedynem ciałem, które rozszczepia się na jony wodorowe i hydroksylowe, z których pierwsze charakteryzują, jak wiemy, kwasy a drugie zasady, a więc posiada charakter dwoisty, amfoterowy.

Znamy mianowicie cały szereg ciał, które w pewnym stopniu porównać można z wodą, które względem kwasów zachowują się na podobieństwo zasad, a wobec ostatnich na podobieństwo kwasów. Ciała te nazwano wogóle amfoterowemi i rozróżnia się kilka różnych typów. Do pierwszego typu zalicza się ciała, które posiadają skład R.OH i reagują z kwasami według schematu:

$$ROH + \overset{+}{H} + \overset{-}{Cl} \rightleftarrows \overset{+}{R} + \overset{-}{Cl} + H_2O,$$

[1]) Walker. Z. f. phys. Chemie 4, 319 (1889).
[2]) Walker. L. c. Bredig. Z. f. phys. Ch. 13, 289 (1894).
[3]) Ber. 36, 325 (1903). Porównaj rozdział o tautomeryi.

a z zasadami:

$$ROH + \overset{-}{OH} + \overset{+}{Na} \rightleftarrows \overset{-}{RO} + \overset{+}{Na} + H_2O.$$

W pierwszym przypadku przyczyną reakcyi jest rozkład ROH na $\overset{+}{R}$ i $\overset{-}{OH}$, a w drugim na $\overset{-}{RO}$ i $\overset{+}{H}$. Do ciał tego rodzaju zaliczyć można wodzian glinowy, manganowy etc. Do drugiego typu należą ciała, które reagują zarówno z kwasami i zasadami, ale nie zawsze dają przytem właściwe sole, lecz nieelektrolity np. $As_2(OH)_6$. Przedstawicielem trzeciego typu są związki dla »organika« szczególnie interesujące, mianowicie aminokwasy:

$$\begin{matrix} R - NH_3 \\ | \quad\quad | \\ CO - O \end{matrix} + \overset{+}{Na} + \overset{-}{OH} = \begin{matrix} R - NH_3 \,.\, OH \\ | \\ CO\overset{-}{O} \end{matrix} + \overset{+}{Na},$$

$$\begin{matrix} R - NH_3 \\ | \quad\quad | \\ CO - O \end{matrix} + \overset{+}{H} + \overset{-}{Cl} = \begin{matrix} R - \overset{+}{NH_3} \\ | \\ COOH \end{matrix} + \overset{-}{Cl}.$$

Do czwartego typu należą kwasy i zasady, które amfoterowy swój charakter zawdzięczają międzycząsteczkowym przemianom. Ściśle mówiąc, ma się tutaj do czynienia z tak zwanymi pseudo-kwasami lub pseudo-zasadami, o których mówimy obszernie w innym rozdziale [1]).

Zależność objętości cząsteczkowej od budowy chemicznej.

Badania najstarsze nad zależnością objętości ciał od składu chemicznego i budowy zawdzięczamy K o p p o w i [2]). Badacz ten zastosował też po raz pierwszy do płynów pojęcie objętości cząsteczkowej, pojęcie, które w dziedzinie gazów okazało się tak bardzo doniosłem. Objętością cząsteczkową nazywamy iloczyn z masy cząsteczkowej danego ciała i objętości właściwej, t. j. tej objętości, którą wypełnia jednostka masy badanego ciała.

---

[1]) Porównaj rozdział o tautomeryi.

[2]) Ann. 41, 79 (1842).

Jeżeli d oznacza gęstość ciała, to $\frac{1}{d}$ jest wyrazem jego objętości właściwej, a $\frac{m}{d}$ (w czem m oznacza masę cząsteczkową), objętości cząsteczkowej. Pierwsze pomiary nad zależnością objętości cząsteczkowej od składu ciał, zbudowanych w sposób analogiczny, wykazały, że jednakowym zmianom w składzie odpowiadają jednakowe zmiany w owych objętościach. Estry etylowe kwasów organicznych np. zajmują objętość o 43 jednostek większą, aniżeli odpowiednie kwasy, estry zaś metylowe o 24 jednostek, z czego jednocześnie wypływa, że grupa etylowa zajmuje objętość o 19 jednostek większą, niż metylowa. Wartości te, otrzymane na zasadzie pierwszych spostrzeżeń Koppa, dziś nie mogą być uważane za ścisłe, pomimo to mają bardzo wielką doniosłość, gdyż będąc wyrazem reguły wyżej wspomnianej, że jednakowe zmiany w składzie odpowiadają jednakowym zmianom w objętościach cząsteczkowych, dowodziły, że pierwiastki w związkach charakteryzują się przez pewne wartości stałe dla objętości przez nie zajmowanych. Przeświadczenie to robiło nadzieję, że znając dokładnie wartości t. zw. objętości atomowych, można będzie przepowiadać objętości molekularne na zasadzie prostego rachunku.

Nadzieje te sprawdziły się w bardzo wielkiej mierze, czego dowodem są rezultaty późniejsze Koppa[1]), opierające się na pomiarach gęstości, względnie objętości właściwej w temperaturach wrzenia badanych płynów. Poniżej zestawiono kilka szeregów otrzymanych wartości:

(patrz str. 178, przykład pierwszy).

Widzimy, że zmianie składu, wynoszącej CH_2, odpowiada mniejwięcej stała wartość, wahająca się w granicach 19·8 i 20·6 jednostek.

---

[1]) Ann. 96, 153, 303 (1855).

alkohole:	$\frac{m}{d}$	różnica
CH_4O . .	42·1	
		20·1
C_2H_6O . .	62·2	
		61·8 : 3 = 20·6
$C_5H_{12}O$ . .	124·0	
C_6H_6O . .	103·8	
		19·9
C_7H_8O . .	123·7	

Podobny rezultat daje porównanie objętości cząsteczkowych estrów:

	$\frac{m}{d}$	różnica
$C_2H_4O_2$ . .	63·3	
		21·4
$C_3H_6O_2$ . .	84·8	
		22·8
$C_4H_8O_2$ . .	107·6	
		18·9
$C_5H_{10}O_2$ . .	126·5	
		23·0
$C_6H_{12}O_2$ . .	149·5	
		24·9
$C_7H_{14}O_2$ . .	174·4	
		23·2 × 3.
$C_{10}H_{20}O_2$ . .	244·1	

Tutaj przyrostowi CH_2 w składzie odpowiada przyrost objętości cząsteczkowej, wynoszący 18·9–24·9 jednostek.

Kwasy:

CH_2O_2 . . .	41·4	
		22·3
$C_2H_4O_2$ . . .	63·7	
		21·7
$C_3H_6O_2$ . .	85·4	
		21·7
$C_4H_8O_2$ . .	107·1	
		23·6
$C_5H_{10}O_2$ . .	130·7	

dla CH_2 otrzymujemy przyrost $\frac{m}{d}$ wynoszący 21·7—23·6 jednostek.

Aldehydy i ketony:

C_2H_4O . .	56·5	
		21·0
C_3H_6O . .	77·5	
		2 × 20·7
$C_5H_{10}O$ . .	118·8	
C_7H_6O . .	118·4	
		3 × 23·6
$C_{10}H_{12}O$ . .	189·2	

Z zestawienia powyższego widzimy, że aczkolwiek przyrostowi CH_2 nie odpowiada absolutnie stała wartość, to jednak faktycznie otrzymane wartości nie różnią się w sposób bardzo znaczny od przeciętnej 22.

Następny bardzo znamienny wynik badań Koppa był ten, że objętość cząsteczkowa związków organicznych prawie zupełnie nie ulega zmianie, jeżeli dwa atomy wodoru podstawione zostaną przez jeden atom tlenu:

	$\frac{m}{d}$
alkohol metylowy CH_4O	42·1
kwas mrówkowy CH_2O_2	41·4
eter etylowy $C_4H_{10}O$	106·0
kwas masłowy $C_4H_8O_2$	107·1
octan etylowy »	107·6
bezwodnik octowy $C_4H_6O_3$	110·0
alkohol benzylowy C_7H_8O	123·7
kwas benzoesowy $C_7H_6O_2$	126·9
alkohol etylowy C_2H_6O	62·2
kwas octowy $C_2H_4O_2$	63·7
ester metylowy kwasu mrówkowego $C_2H_4O_2$	63·6
alkohol amylowy $C_5H_{12}O$	124·0
kwas waleryanowy $C_5H_{10}O_2$	130·7
cymol $C_{10}H_{14}$	184·4
kuminol $C_{10}H_{12}O$	189·2.

Podobnie podstawienie dwu atomów wodoru przez jeden atom węgla jest bez znaczniejszego wpływu na objętość cząsteczkową:

kw. benzoesowy $C_7H_6O_2$	126·9
kw. waleryanowy $C_5H_{10}O_2$ . . .	130·7
ester etyl. kw. prop. $C_5H_{10}O_2$ . .	125·8
» met. kw. benzoes. $C_8H_8O_2$.	149·4
» » » waler. $C_6H_{12}O_2$ . .	149·1
» butyl. kw. octow. » . .	149·3
» etyl. kw. benzoes. $C_9H_{10}O_2$.	173·6
» » » waleryan. $C_7H_{14}O_2$.	173·5
octan amylowy » .	174·4
fenol C_6H_6O	103·8
eter $C_4H_{10}O$	106·0
alkohol benzylowy	123·7
» amylowy	124·0
aldehyd benzoesowy	118·4
» waleryanowy	118·9
cymol $C_{10}H_{14}$	184·4
oktan C_8H_{18}	185·6

Z powyższych wyników wysnuć można ważne wnioski. Widzieliśmy, że przyrostowi w składzie grupy CH_2 odpowiada powiększenie cząsteczkowej objętości o 22 jednostek. Ponieważ dalej jeden atom węgla i dwa wodoru są równoznaczne objętościowo, więc połowę 22, t. j. 11, należy uważać jako objętość atomową węgla, a 5·5 objętość atomową wodoru. Podstawienie dwu atomów wodoru przez tlen karbonilowy powoduje nieznaczne powiększenie objętości, z pomiarów swych Kopp oblicza dla tlenu karbonilowego wartość objętosci atomowej = 12·2. Tlen hydroksylowy posiada objętość atomową mniejszą. Objętość cząsteczkowa wody wynosi mianowicie 18·8, na 2H przypada 11, więc dla tlenu hydroksylowego pozostaje 7·8.

Na zasadzie powyższych wartości dla objętości atomowych węgla, wodoru i tlenu można z góry obliczyć objętość cząsteczkową związków, jeżeli słusznem jest przypuszczenie, że objętość cząsteczkowa jest własnością addytywną. Dla związku ogólnej budowy $C_aH_bO_cO_d'$, w któ-

rym O oznacza atom tlenu grupy karbonilowej, a O′ atom tlenu hydroksylowego, *a*, *b*, *c* i *d* zaś ilość atomów poszczególnych czterech uwzględnionych pierwiastków, otrzymamy wzór:

$$v = 11{\cdot}0\,a + 5{\cdot}5\,b + 12{\cdot}2\,c + 7{\cdot}8\,d$$

na zasadzie którego obliczyć można objętość cząsteczkową *v*. Np. kwas octowy $C_2H_4O_2$:

$$\begin{aligned} 2C &= 22 \\ 4H &= 22 \\ O &= 12{\cdot}2 \\ O' &= \underline{\;7{\cdot}8} \\ & \quad 64{\cdot}0 \end{aligned}$$

wartość obliczona 64, zgadza się bardzo dobrze z otrzymaną eksperymentalnie — 63·7.

Postępując w sposób analogiczny, Kopp oznaczył także wartości objętości atomowych następujących pierwiastków: S = 22·6, chlor = 22·8, brom = 27·8, jod = 37·5, azot = 2·3 [1]).

Prace Koppa były wykonane w czasach, gdy teorya typów głównie rządziła w chemii organicznej. Z wybiciem się teoryi strukturalnej w dzisiejszem znaczeniu tego słowa, poglądy wspomnianego badacza musiały uledz pewnej zmianie, ulepszono też technikę oznaczania gęstości płynów w temperaturze ich wrzenia, t. j. w temperaturze, która jak zobaczymy, jest najodpowiedniejszą do tego rodzaju pomiarów [2]).

Rezultaty Thorpea można streścić w sposób następujący:

Ciała izomeryczne niezawsze posiadają jednakowe objętości cząsteczkowe. Różnica np. w objętościach cząs-

---

[1]) Objętość atomowa azotu zmienia się jednak stosownie do sposobu połączenia z innymi pierwiastkami, podobnie jak tlenu.

[2]) Ramsay. Ber. 12, 1024 (1879). Thorpe. Chem. Soc. 1880, 141, 327 378.

teczkowych chlorku etylenu i etylidenu wynosi przeszło 4%. Podobnie rzecz się ma w szeregach węglowodorowych i jest się więc zmuszonym przyjąć dla atomu węgla lub wodoru, lub obu jednocześnie zmienną objętość atomową. Szczególną niezgodność wartości obliczonych według reguły Koppa i eksperymentalnie oznaczonych, Thorpe stwierdził w szeregu aromatycznym.

Płynne pierwiastki zajmują w stanie wolnym tę samą objętość, jak w związkach złożonych.

Opierając się na wartościach, oznaczonych przez Koppa dla objętości atomowych węgla, wodoru i tlenu, Thorpe oznaczył objętości atomowe następujących pierwiastków: Cl = 22·7, Br = 28·1, Fl = 9·2, J = 36·0, Si = 30·0, Ti = 33·7, Sn = 40·3, P = 25·3, As = 26·3, Sb = 28·6, Va = 30·4, S = 22·6 i 28·6, Cr = 24·5.

Wyraźną zmienność objętości atomowych Thorpe stwierdził podobnie jak Kopp tylko w przypadkach tlenu i azotu, a oprócz tego siarki.

Rezultaty Koppa i jego następców poddał później wyczerpującej krytyce Lossen[1]) wraz z uczniami. Wyniki tych prac można streścić jak następuje:

Objętości cząsteczkowe kwasów tłuszczowych, obliczone według reguły Koppa zgadzają się naogół dość dobrze z eksperymentalnie oznaczonemi, np.:

	obliczono	eksper.
kwas mrówkowy . . .	42	41·3
» octowy	64	63·6
» propionowy . . .	86	85·6
» n-masłowy . . .	108	107·8
» n-waleryanowy .	130	130·0
» n-kapronowy . .	152	153·0
» izo-masłowy . .	108	109·1
» izo-waleryanowy .	130	130·1

[1]) Ann. **214,** 138 (1882).

	obliczono	eksper.
kwas optycznie czynny waler. .	130	129·1
» trójmetylooctowy	130	131·0

Podobnej zgodności nie spotykamy w szeregu alkoholi:

alkohol metylowy . .	40·8	42·4
» etylowy . . .	62·8	62·3
» propylowy . .	84·8	81·0
» butylowy . .	106·8	101·0
» amylowy . .	128·8	122·6
» izopropylowy .	84·8	82·4

Różnice są tem większe, im większą jest masa cząsteczkowa badanych alkoholi. Podobnie rzecz się ma z aldehydami, natomiast etery wykazują zgodność bardzo dobrą.

Szczególne nieprawidłowości znaleziono w szeregu ciał nienasyconych i cyklowych, i Lossen dochodzi wobec tego do wniosku, że o zastosowalności wzoru Koppa w całym rozległym obszarze związków organicznych mowy być nie może.

Do podobnych wniosków dochodzi Horstmann[1]) i stwierdza, że przez połączenia podwójne objętości cząsteczkowe ulegają powiększeniu, podobnie też przez wytwarzanie pierścieni, i to znaczniej w przypadku ostatnim, niż pierwszym.

Odmienną drogę, niż Kopp i jego następcy, obrał Schroeder do badania zależności objętości cząsteczkowej od składu i budowy ciał. Podczas gdy pierwsi przyjmowali objętość atomową za wartość naogół stałą, albo zmienną tylko w nieznacznym stopniu, zależnie od sposobu łączenia się z innymi pierwiastkami albo pomiędzy sobą, Schroeder dochodzi do wniosku, że objętość atomowa jest własnością zmienną, wahającą się w granicach 6·7—7·4 jednostek, a co ważniejsza, że objętości atomowe wszystkich pierwiastków stoją w prostym stosunku do tej

[1]) Ber. 20, 766 (1887).

wartości, t. j. wynoszą albo 6·7—7·4 jednostek, albo wartość wieloraką (6·7—7·4) 2, (6·7—7·4) 3 i t. d.

Wnioski swoje Schroeder oparł na następujących rozważaniach:

Objętości cząsteczkowe powiększają się w szeregu kw. tłuszczowych o 22 jednostek dla każdej grupy CH_2. To samo mniej więcej znajdujemy w szeregu alkoholi (patrz wyżej). Objętość cząsteczkowa kwasu mrówkowego CH_2O_2 wynosi 41·8, czyli $2 \times 20{\cdot}9$, alkoholu metylowego CH_4O 42·7, czyli $2 \times 21{\cdot}4$, czyli, że w pierwszem ciele O_2 zajmuje taką samą objętość, jak grupa CH_2, a w drugim H_2O taką samą objętość, jak CH_2. Podobnie rzecz się ma w przypadku alkoholu etylowego C_2H_6O, którego objętość cząsteczkowa wynosi 62·2, czyli $3 \times 20{\cdot}7$; można więc przyjąć, że dwu CH_2 grupom odpowiada $2 \times 20{\cdot}7$ jednostek objętościowych, a H_2O 20·7. Kwasu octowego objętość cząsteczkowa wynosi $63{\cdot}5 = 3 \times 21{\cdot}2$, w tem dla $2CH_2$ — $2 \times 21{\cdot}2$, a dla O_2 — 21·2. Objętość cząsteczkowa acetoaldehydu wynosi 56·9, czyli 6·6 jednostek mniej, niż kwasu octowego, z czego wniosek, że podstawienie grupy OH przez H powoduje zmniejszenie objętości o 6·6 jednostek, albo że objętość ta, albo okrągło 7 odpowiada objętości tlenu. Wiedząc, że objętość grupy $H_2O = 21{\cdot}4$, otrzymamy dla $H_2 = 21{\cdot}4 - 7 = 14{\cdot}4$, albo dla $H = 7{\cdot}2$. Podobnie też, ponieważ $CH_2 = 21$, w czem $H_2 = 14$ (około), więc dla C pozostaje 7 jednostek. Innemi słowy, objętości zajmowane przez H, O (hydroksylowy) i C są mniej więcej identyczne i wynoszą około 7 jednostek; objętości te Schroeder nazwał sterami. Sterę tlenu karbonilowego można obliczyć w następujący sposób: objętość cząsteczkowa kwasu mrówkowego wynosi 6 ster (41·8, czyli około 7×6), w czem 3 stery przypadają na grupę CH_2, jedna na O hydroksylu, a 2 stery pozostają dla tlenu karbonilowego. Ztąd wniosek ogólny: ilość ster związku nasyconego, złożonego z C, H i O otrzymuje się przez zsumowanie ilości atomów obecnych w cząsteczce danego ciała

i dodanie tylu jednostek, ile tlenów karbonilowych dany związek zawiera.

Stera, jak już wspomnieliśmy, waha się w pewnych granicach, przedewszystkiem zwiększa się z wzrostem masy cząsteczkowej. Ostwald podaje następujące zestawienie ster:

węglowodory: 6·89, 6·99, 6·82, 7·11, 7·23
alkohole: 7·12, 6·91, 6·77, 6·88, 6·78, 6·78, 6·81, 6·74
kwasy: 6·97, 7·06, 7·11, 7·19, 7·24, 7·24
estry: 7·04, 7·08, 7·05, 7·14, 7·56, 7·43, 7·45, 7·47
aldehydy: 7·11, 7·05, 7·18, 7·01, 7·18

Co się tyczy związków nienasyconych i cyklowych, to Schroeder przyjmuje, że każde podwójne wiązanie powoduje powiększenie objętości o jedną sterę (zgodnie z rezultatem dla tlenu karbonilowego), a ponieważ okazało się, że C_6H_5 zajmuje tyleż ster co C_4H_9 (łańcucha otwartego), mianowicie 13, z czego 5 odpada na wodór, więc układ cyklowy C_6 zajmuje 8 ster, czyli, że układ pierścieniowy sześciu węgli powoduje powiększenie objętości o 2 stery.

Tyle o poglądach Schroedera, które mają w sobie dużo pociągającego. Czy dadzą się one zastosować w sposób więcej pomyślny, niż poglądy Koppa do wyprowadzenia stosunku pomiędzy sposobem ugrupowania się atomów w cząsteczce a objętością cząsteczkową, przyszłość musi wykazać. Dziś już jednak można wypowiedzieć zdanie, że wbrew przypuszczeniu Koppa i jego następców, objętość cząsteczkowa nie jest w tym stopniu własnością addytywną, jak dawniej przypuszczano, że korekcye, które czyniono niejednokrotnie dla uwzględnienia sposobu powiązania się atomów z sobą bynajmniej jeszcze nie wystarczają, że wpływ konstytucyi na objętość cząsteczkową jest daleko większy, t. j., że ogólna konstytucya cząsteczki może mieć tego rodzaju wpływ na objętości atomowe składników, że wartość ostatnich zmienną bę-

dzie w każdym szeregu ciał, zbudowanych w sposób analogiczny. Badań systematycznych, któreby uwzględniały ten ogólny wynik dotychczasowych prób jeszcze nie mamy, nie może jednak ulegać wątpliwości, że dla osądzania budowy organicznych ciał na zasadzie pomiarów własności fizycznych, badania takie będą miały znaczenie pierwszorzędne. Aby się przekonać, o ile dotychczasowe rezultaty, pomimo ich wielu braków, nie przedstawiają zbyt daleko idących illuzyj, obliczymy objętości atomowe pierwiastków na zasadzie bezpośrednich pomiarów nad nimi i porównamy te rezultaty z otrzymanymi przez Koppa. Ciężar właściwy płynnego chloru i bromu w temperaturach ich wrzenia wynosi 1·56, względnie 2·96, a zatem objętości atomowe chloru i bromu wynoszą $\frac{35·5}{1·56} = 22·7$ względnie $\frac{80}{2·96} = 26·9$, czyli w przybliżeniu tyleż, ile wynosi objętość atomowa tych pierwiastków w ciałach organicznych (22·8, względnie 27·8), a zatem rdzeń wszystkich powyższych dociekań przecież nie jest pozbawiony wartości.

Nim zakończymy tę część niniejszego rozdziału, musimy zbadać jeszcze, czy warunki, w których robił pomiary objętości cząsteczkowej Kopp, a za nim wszyscy późniejsi badacze, były odpowiednie, t. j., czy wybór temperatury wrzenia ciał badanych jako temperatury stanów porównywalnych jest uzasadniony. Na pytanie to, daje nam, jak to pokazał Guldberg[1]), odpowiedź teorya van der Waalsa. W myśl tej teoryi objętość cząsteczkowa w punkcie krytycznym wynosi $^3/_8$ objętości obliczonej zapomocą równania ogólnego gazów idealnych, a cząsteczki wszystkich ciał w punkcie krytycznym zajmują tę samą część objętości krytycznej. Zatem objętość krytyczna może być uważana za miarę przestrzeni rzeczywiście przez cząsteczki zajętej, a ponieważ w stanach zgodnych obję-

[1]) Z. f. phys. Ch. 5, 374 (1890).

tości płynów wynoszą tę samą część krytycznej objętości, więc objętości cząsteczkowe mierzone w jednakowych redukowanych temperaturach i ciśnieniach, mogą także być uważane jako miara przestrzeni przez cząsteczki faktycznie zajętej. Pomiary zatem porównywalne objętości cząsteczkowej różnych ciał muszą być wykonywane tylko w zgodnie redukowanych temperaturach i ciśnieniach. Ponieważ zaś ściśliwość płynów jest nader mała, t. j., że objętość płynu zależy tylko w małym stopniu od ciśnienia, więc główną i wyłączną uwagę zwrócić musimy na zgodność, w powyższem znaczeniu, temperatur. Guldberg oblicza, że temperatura wrzenia płynów liczona w stopniach absolutnych wynosi w przybliżeniu $^2/_3$ temperatury krytycznej, a zatem można przyjąć, że temperatury wrzenia płynów pod ciśnieniem jednej atmosfery, są temperaturami zgodnie redukowanemi. Pomysł więc Koppa oznaczania objętości cząsteczkowej w warunkach przez niego obranych okazał się dobrym, a w każdym razie nie można kłaść niedomagań otrzymanych rezultatów na karb metody eksperymentalnej. Źródło tych niedomagań tkwi, jak widzieliśmy, gdzieindziej.

Na badania Traubego nad zależnością t. zw. objętości cząsteczkowej roztworowej od budowy chemicznej, możemy z powodu braku miejsca tylko wskazać [1]).

Współczynnik załamania światła i budowa ciał.

Podobnie, jak badanie objętości cząsteczkowej może służyć do badania budowy ciał, tak samo daje się wyzyskać współczynnik załamania światła.

Pierwsi badacze, zajmujący się studyowaniem własności załamania światła przez pewne ciało w związku

---

[1]) Ber. **25**, 2524 (1892). **27**, 3173, 3179 (1894). **28**, 410 (1895). Z. f. anorg. Ch. **3**, 1 (1892). **8**, 12, 77, 323, 338 (1895). Ann. **290**, 43 (1895).

z stechiometryą, miały do walczenia z wielkiemi trudnościami, gdyż nie istniała podówczas teorya załamania i dyspersyi, oparta na teoryi undulacyjnej światła, nie wiedziano w jakich warunkach należy czynić odpowiednie pomiary i jak zużytkowywać je rachunkowo. Stwierdzono bowiem już w zaraniu odnośnych studyów, że współczynnik załamania n zależy w wysokim stosunku od temperatury i od stanu skupienia badanego ciała, t. j. od czynników, które, jak niezupełnie słusznie zresztą przypuszczano, bezpośredniego wpływu na budowę i skład mieć nie mogą. W celu otrzymania rzeczywiście dokładnego pojęcia o zależności własności załamania światła od budowy chemicznej, należało więc w pierwszym rzędzie starać się o wyszukanie takiej funkcyi dla n, którąby była niezależną od zewnętrznych wpływów fizycznych. Wzór Newtona oparty na emanacyjnej teoryi światła, który brzmi $\frac{n^2-1}{d} = \text{const.}$, ($d$ oznacza gęstość ciała, którego współczynnik załamania światła n oznaczono), i który stał się bezprzedmiotowym z chwilą zwycięztwa teoryi undulacyjnej, nie odpowiada też, jak to wykazali Gladstone i Dale, faktycznym pomiarem. Ciż sami badacze[1]) przekonali się drogą li tylko empiryczną, że wartość $\frac{n-1}{d}$ zależną jest od temperatury tylko w nieznacznym stopniu. Wartość ta otrzymała nazwę »załamania właściwego«. Wspomniani autorowie udowodnili na szeregu przykładów, że twierdzenie powyższe w istocie jest słuszne, i nie omieszkali badać wpływu składu i budowy ciał na wartość $\frac{n-1}{d}$. Przekonali się między innymi, że ciała izomeryczne o budowie analogicznej posiadają tę samą refraktometryczną stałą, która w szeregach homologicznych wzrasta, i wypowiedzieli po raz pierwszy zdanie, że każdy płyn cha-

[1]) Phil. Transactions 1858, 8; 1863, 523.

rakteryzuje się przez stałą refraktometryczną, przedstawiającą sumę stałych refraktometrycznych atomów, wchodzących w skład jego cząsteczek, modyfikowaną jednak przez wpływ sposobu łączenia się owych atomów z sobą.

Badania Gladstonea i Dalea podjął później Landolt[1]). Badacz ten potwierdził spostrzeżenia poprzednich badaczów. Że wartość $\frac{n-1}{d}$ rzeczywiście w pewnych ciasnych granicach jest niezależną od temperatury, o tem świadczą np. pomiary n i d dla kw. propionowego i aldehydu octowego:

kwas propionowy		aldehyd	
t	$\frac{n-1}{d}$	t	$\frac{n-1}{d}$
18°	0·3784	6°	0·4134
20°	0·3784	10°	0·4133
24°	0·3783	14°	0·4134
28	0·3785	18°	0·4134
		20°	0·4134

Atoli, wzór angielskich badaczów również się nie mógł ostać wobec nowych spostrzeżeń, okazało się mianowicie, że wartość $\frac{n-1}{d}$ nie jest niezależną od stanu skupienia, fakt, który ilustruje się przez pomiary, podane w nowszych czasach przez Brühla[2]):

			$\frac{n-1}{d}$ para	$\frac{n-1}{d}$ płyn
woda . .	100°	względnie 10°	0·3101	0·3338
CS_2 . . .	100°	» 10°	0·4347	0·4977
$CHCl_3$ . .	100°	» 10°	0·2694	0·3000

różnice są, jak widzimy, bardzo znaczne.

---

[1]) Ann. Pogg. **123**, 595 (1864).

[2]) Z. f. physik. Chemie **7**, 4 (1891).

Braków wspomnianych wzoru Gladstonea i Dalea nie posiada wzór wyprowadzony niezależnie przez dwu różnych fizyków, L. Lorenza[1]) i H. A. Lorentza[2]), opierający się na teoryi dielektryków, podany przez Clausiusa i Massotiego[3]). Wzór ten brzmi:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d} = \text{const.} = \text{R} \text{ (stała refraktometryczna)}$$

i przedstawia funkcyę niezależną od temperatury, ciśnienia i stanu skupienia. Ma on wartość dla każdego gatunku promieni świetlnych. Przy praktycznem zastosowaniu tego wzoru pamiętać należy o tem, że wartość R zależeć będzie oczywiście od gatunku (długości fali) promieni, dla których oznaczamy n, że więc pomiary należy wykonywać używając zawsze tego samego źródła światła. Zresztą można uniezależnić powyższy wzór, podobnie jak i dawniej przez Gladstonea i Dalea proponowany, od wpływu zmienności długości fal światła przez zastosowanie równania, podanego przez Cauchyego:

$$n = \text{A} + \frac{\text{B}}{\lambda^2} + \frac{\text{C}}{\lambda^4} + \ldots$$

wyobrażające zależność współczynnika załamania od długości fali załamanego światła; n oznacza współczynnik załamania światła o długości fali $= \lambda$, a A, B i C oznaczają wartości stałe. Dla ciał o dyspersyi nieznacznej wystarcza równanie:

$$n = \text{A} + \frac{\text{B}}{\lambda^2}.$$

Jeżeli $\lambda = \infty$, wtedy otrzymamy $n = \text{A}$, czyli, że poszukiwany współczynnik załamania n, niezależny od długości fali, równa się pierwszej wartości stałej równania Cauchyego. Ażeby wartość tę wyznaczyć, postępuje się

---

1) Ann. Wied. **11**, 70 (1880).

2) Ann. Wied. **9**, 641 (1880).

3) Nernst. Theoretische Chemie **1900**, str. 298.

w ten sposób, że oznacza się eksperymentalnie współczynniki załamania danego ciała dla promieni o możliwie odmiennych długościach fali i otrzymamy:

$$n_1 = A + \frac{B}{\lambda_1^2} \qquad n_1 = A + \frac{n_2 \lambda_2^2 - A \lambda_2^2}{\lambda_1^2}$$

$$n_2 = A + \frac{B}{\lambda_2^2} \qquad A = \frac{n_1 \lambda_1^2 - n_2 \lambda_2^2}{\lambda_1^2 - \lambda_2^2}.$$

Dla ciał o dyspersyi wielkiej trzeba oznaczyć współczynniki dla trzech różnych gatunków promieni w celu oznaczenia trzech stałych A, B i C.

Stała refraktometryczna, obiczona na zasadzie wzoru Lorenzów, jak to poucza zestawienie poniżej podane (z którem porównaj podane na str. 189), rzeczywiście może być uważana za stałą fizyczną, charakteryzującą ciało bez względu na stan jego skupienia i bez względu na to, czy w rachunek bierzemy fale o pewnej długości, czy też uwzględniamy tylko współczynniki załamania, odpowiadające falom o długości nieskończenie wielkiej:

	światło sodowe $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}\right)$	
	para	płyn
woda . . .	0·2068	0·2061
CS_2	0·2898	0·2805
$CHCl_3$ . . .	0·1796	0·1790

Zastosowanie współczynników załamania światła dla celów chemika, zwłaszcza do oznaczania konstytucyi ciał organicznych, miało jednak miejsce już przed erą wzoru Lorenza i Lorentza. Na pierwsze rezultaty w tej mierze Gladstonea i Dalea zwróciliśmy już pokrótce uwagę, miały one jednak charakter tylko tymczasowy. Znacznie większe zasługi na tym polu położył Landolt, a przedewszystkiem polski badacz Brühl, który metodę tę fizyczną określania budowy chemicznej doprowadził do takiego stopnia doskonałości, że wyniki jej w kwestyach spornych dziś mają moc niemal obowiązującą.

Landolt wprowadził pojęcie t. zw. refrakcyi cząsteczkowej, którą się otrzymuje, mnożąc refrakcyę właściwą, a więc $\frac{n-1}{d}$ (według dziś już nieużywanego wzoru) przez masę cząsteczkową.

Pierwszym wynikiem badań tego uczonego był ten, że ciała izomeryczne wykazują tę samą cząsteczkową refrakcyę, aczkolwiek ich gęstości i współczynniki załamania światła mogą się bardzo różnić, np.:

		$\frac{m(n-1)}{d} = MR$
$C_3H_6O_2$	kwas propionowy	28·57
	octan metylowy	29·36
	mrówczan etylowy . . .	29·18
$C_4H_8O_2$	kwas masłowy	36·22
	octan etylowy	36·17
$C_5H_{10}O_2$	kwas waleryanowy . . .	44·05
	ester met. kw. masłowego .	43·97

Następnie okazało się, że jednakowym różnicom w składzie ciał odpowiadają mniejwięcej stale powtarzające się różnice w wartościach MR:

1) aldehyd — alkohol metylowy ($C_2H_4O - CH_4O = C$);
2) aceton — alkohol etylowy ($C_3H_6O - C_2H_6O = C$);
3) ald. walerylowy — alk. butyl. ($C_5H_{10}O - C_4H_{10}O = C$);
4) alkohol etylowy — aldehyd ($C_2H_6O - C_2H_4O = 2H$);
5) alkohol propylowy — aceton ($C_3H_8O - C_3H_6O = 2H$);
6) alk. amyl. — ald. walerylowy ($C_5H_{12}O - C_5H_{10}O = 2H$);
7) kwas octowy — aldehyd ($C_2H_4O_2 - C_2H_4O = O$);
8) kwas propionowy — aceton ($C_3H_6O_2 - C_3H_6O = O$);
9) kw. waleryan. — ald. waler. ($C_5H_{10}O_2 - C_5H_{10}O = O$);

M . R	M . R
1) 18·58 — 13·14 = 5·44	3) 41·54 — 36·11 = 5·43
2) 26·12 — 20·70 = 5·42	4) 20·70 — 18·58 = 2·12

$\overbrace{\text{M . R}}$	$\overbrace{\text{M . R}}$
5) 28·30 — 26·12 = 2·18	8) 28·57 — 26·12 = 2·45
6) 43·89 — 41·54 = 2·35	9) 44·05 — 41·54 = 2·51
7) 21·11 — 18·58 = 2·53	

W podobny sposób Landolt stwierdził, że różnicy CH_2 w składzie przedstawicieli szeregów homologicznych, bez względu na ich naturę odpowiada różnica wartości refraktometrycznych MR, wynosząca 7·6 jednostek.

Opierając się na szeregu licznych pomiarów, Landolt ostatecznie dochodzi do wniosku, analogicznego do wyciągniętego w dziedzinie objętości cząsteczkowych, że refrakcya cząsteczkowa daje się przedstawić jako suma refrakcyj atomowych, których wartość oznaczono przez badanie zmiany wartości MR pod wpływem zmiany składu o jakąś wartość stałą, jak to wyżej podana tabelka uwidacznia.

Refraktometryczna stała atomowa wodoru według tego wynosi przeciętnie 1·3 jednostek, tlenu 3, a węgla 5. Ostatnią wartość obliczono na tej zasadzie, że skoro przyrostowi grupy CH_2 odpowiada przyrost MR, wynoszący 7·6 jednostek, w czem $2 \times 1{\cdot}3 = 2{\cdot}6$ przypada na wodór, to na węgiel przypadnie reszta, czyli 5 jednostek.

Refrakcya cząsteczkowa ciała składu $C_m H_n O_p$ przedstawia się więc według Landolta jako suma refrakcyj atomowych m atomów węgla, n atomów wodoru i p atomów tlenu, czyli:

$$MR = m \,.\, 5{\cdot}0 + n \,.\, 1{\cdot}3 + p \,.\, 3{\cdot}0.$$

Zgodność, jaką daje porównanie w ten sposób obliczonej stałej MR z eksperymentalnie oznaczoną, jest dość daleko idącą, zdarzają się jednak nierzadko znaczne różnice, np.:

	d	MR oblicz.	MR ozn. eksp.
alkohol metylowy CH_4O	0·7964	13·20	13·17
» etylowy C_2H_6O .	0·8011	20·80	20·70
» propyl. C_3H_8O .	0·8042	28·40	28·30

	d	MR oblicz.	MR ozn. eksp.
kw. mrówkowy CH_2O_2 .	1·2111	13·60	13·91
» octowy $C_2H_4O_2$ . .	1·0514	21·20	21·11
» propionowy $C_3H_6O_2$.	0·9963	28·80	28.57
octan metylowy » .	0·9053	28·80	29·36
aldehyd C_2H_4O	0·7810	18·20	18·58

Wpływ konstytucyi na wartość MR był Landoltowi znany, podobnie jak Gladstoneowi, ale sprawą tą ważną bliżej się nie zajął, natomiast oznaczył refrakcye atomowe licznych innych pierwiastków.

Badaniem wpływu konstytucyi na stałą refraktometryczną zajął się dopiero Brühl i jemu też w pierwszym rzędzie zawdzięczamy spożytkowanie tej stałej fizycznej do celów badania budowy związków organicznych. Brühl podjął przedewszystkiem spostrzeżenia Gladstonea, które wskazywały na odmienne zachowanie się ciał nasyconych w porównaniu z nienasyconemi. Poniżej podane zestawienie przekona, że w szeregu ciał nienasyconych wartość MR obliczona jest zawsze mniejsza, i to o liczbę mniejwięcej stałą dla jednego podwójnego wiązania, od wartości MR, eksperymentalnie oznaczonej.

Jedno wiązanie podwójne.

	MR eksp.	MR obl.	różnica
nadchloroetylen C_2Cl_4 . . .	49·7	47·8	1·9
alkohol allylowy C_3H_6O . . .	27·1	25·2	1·9
akroleina C_3H_4O	25·3	22·6	2·7
kw. metakrylowy $C_4H_6O_2$ . .	35·1	33·0	2·1
⋮ ⋮	⋮	⋮	⋮
		przeciętnie . .	1·1

Dwa wiązania podwójne.

	MR eks.	MR oblicz.	różnica
walerylen C_5H_8 . . .	38·7	34·6	4·1
dwuallil C_6H_{10}	46·0	42·1	3·9
		średnia . .	4·0

Trzy wiązania podwójne.

benzol C_6H_6	42·2	36·9	5·3
chlorobenzol C_6H_5Cl . .	50·7	45·1	5·6
bromobenzol C_6H_5Br . .	55·8	50·4	5·4
anilina C_6H_7N	49·8	43·5	6·3
⋮	⋮	⋮	⋮
		średnia . .	6·0

Z zestawień powyższych wynika, że wiązanie podwójne w związku organicznym ma stały wpływ na refrakcyę cząsteczkową, mianowicie powiększa ją o przeciętnie dwie jednostki. Podobny wpływ ma także wiązanie potrójne. Dalej okazało się, że refrakcye atomowe nie są wartościami stałemi, a wahają się w pewnych granicach, stosownie do sposobu powiązania się atomów, zupełnie analogicznie, jak w przypadku objętości cząsteczkowych, o których mówiliśmy w poprzednim rozdziale. Wskazanie na tę ważną okoliczność zawdzięczamy również Brühlowi. Wartości przez niego dawniej otrzymanych, opierających się na starym wzorze Gladstonea i Dalea tutaj, jednak podawać nie będziemy, a przytoczymy natomiast refrakcye atomowe, obliczone na zasadzie częściowo nowych pomiarów i rachunków, opierających się na wzorze Lorenzów. W tabelce poniżej podanej wartości dla czerwonych i błękitnych promieni wodorowych zawdzięczamy Brühlowi[1]), a dla żółtych, sodowych, Conradyemu[2]):

	dla promieni H (czerw.)	dla promieni Na (żółtych)	dla promieni H (błękitn.)
węgiel z wiązaniem pojedyńczem . .	2·365	2·501	2·404
wodór	1·103	1·051	1·139
O (hydroksylowy) .	1·506	1·521	1·525

[1]) Z. f. phys. Chemie 7, 140 (1891).
[2]) Z. f. phys. Chemie 3, 210 (1889).

	dla promieni H (czerw.)	dla promieni Na (żółtych)	dla promieni H (błękitn.)
O (eterowy) . . .	1·655	1·683	1·667
O (karbonilowy) .	2·328	2·287	2·414
Cl.	6·014	5·998	6·190
Br	8·863	8·927	9·211
Jod	13·808	14·12	14·582
wiązanie etylen. .	1·836	1·707	1·859
» acetylen.	2·220	—	2·410

Zastosowanie powyższej tabelki do obliczenia stałej refraktometrycznej, względnie oznaczenia konstytucyi ciała, uwidoczni przykład następujący. Cząsteczkowa refrakcya benzolu dla czerwonych promieni wodorowych oblicza się według wyżej podanych liczb tak:

6 atomów węgla $= 6 \times 2·365 = 14·190$
6 » wodoru $= 6 \times 1·103 = 6·618$
3 wiązania podwójne $= 3 \times 1·836 = 5·508$
MR $= 26·32$

Pomiary natomiast bezpośrednie dały wyniki następujące:

$$n = 1·4967,\quad d = 0·8799\ (t = 20^0),\quad M = 78,$$

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\,\frac{M}{d} = 25·93$$

t. j. wartość dość zgodną z obliczoną; w benzolu należy wobec tego przyjąć trzy wiązania podwójne, zgodnie z wzorem Kekulégo.

Szczególnie interesujące rezultaty otrzymał Brühl przy badaniu ciał, zawierających azot. Ponieważ odnoszą się one do problematów konstytucyjnych w ostatnich czasach szczególnie intenzywnie opracowywanych i ponieważ ilustrują w znakomity sposób zastosowanie rezultatów badań refraktometrycznych do osądzania budowy ciał, więc zapoznamy się z niemi na tem miejscu nieco obszerniej.

Refraktometryczną stałą grupy NO_3 Brühl oznacza przez badanie eksperymentalne alkiloazotanów:

$$C_n H_{2n+1} NO_3$$

i odciąganie od otrzymanych wartości refrakcyi, przypadającą na układ $C_n H_{2n+1}$. W ten sposób otrzymano:

	r_α	r_{Na}
azotan etylowy $C_2H_5NO_3$ . . .	8·94	9·03
» propylowy $C_3H_7NO_3$ . .	8·96	9·05
» izobutylowy $C_4H_9NO_3$ . .	9·08	9·15
» izoamylowy $C_5H_{11}NO_3$.	9·11	9·17
przeciętna wartość dla NO_3 . .	9·02	9·10

Widzimy, że refrakcya grupy NO_3 wzrasta nieznacznie w homologicznym szeregu azotanów alkilowych, jak to zresztą ma miejsce i w innych przypadkach. Refrakcya ta obliczona z refrakcyi kw. azotowego będzie, jak można wobec tego przewidzieć, jeszcze mniejsza, co w istocie się stwierdza, otrzymano mianowicie dla r_α — 8·84, a dla r_{Na} — 8·95, ale wartość ta różni się jednak tylko mało od obliczonej z zachowania się azotanów organicznych.

Obliczając w analogiczny sposób refrakcyę grupy NO_2, t. j. odciągając od refrakcyi eksperymentalnie oznaczonej inkrement dla grup $C_n H_{2n+1}O$, otrzymamy:

	r_α	r_{Na}
azotan etylowy	7·58	7·60
» propylowy	7·46	7·50
» izobutylowy	7·61	7·66
» izoamylowy	7·55	7·61
przeciętna wartość dla NO_2 .	7·55	7·59

Badanie kwasu azotowego daje w sposób podobny dla NO_2 — 7·36 względnie 7·35.

Do ciekawych wyników dochodzi się, oznaczając refrakcyę grupy NO_2 z zachowania się refraktometrycznego innej grupy ciał, mianowicie azotynów organicznych. Otrzymano:

azotyn	propylowy	7·28	7·37
»	izobutylowy	7·35	7·42
»	izoamylowy	7·48	7·54
przeciętna wartość dla NO_2 .		7·37	7·44

t. j., że refrakcya grupy NO_2 w azotynach różni się tylko bardzo nieznacznie od refrakcyi tejże grupy w azotanach.

Dla grupy NO_2 nitroparafinów i nitroarylów obliczają się nieco odmienne wartości. Refrakcya grupy NO_2 w nitroparafinach wynosi przeciętnie 6·65 dla promieni H_α, a 6·72 dla promieni sodowych.

Refrakcye grupy NO_2 nitroarylów oznaczono, odliczając od eksperymentalnie otrzymanych wartości inkrement dla C_6H_5, w którym przyjęto trzy podwójne wiązania. Otrzymano dla H_α przeciętnie 7·16, i 7·30 dla sodowego światła, czyli wartości znacznie większe, niż w szeregu nitrozwiązków alifatycznych.

Szczególnie ciekawe są wyniki badań spektrometrycznych w grupie nitraminów i nitramidów odkrytych przez Franchimonta, które według badań Bambergera stoją w genetycznym związku z dwuazozwiązkami. Można je uważać za pochodne nitramidu $NH_2.NO_2$ Thielego i rozróżniać pomiędzy pierwszorzędowymi nitraminami $NHR - NO_2$ i drugorzędowymi $NR_2 - NO_2$, przyczem R może przedstawiać rodnik alkilowy, lub arylowy, albo acylowy. Wzory powyższe oparte li tylko na badaniach chemicznych (syntetycznych i analitycznych) nie są bynajmniej zupełnie pewne. Nie mogły one przedewszystkiem zadecydować, czy grupa N_2O_2 zawarta we wszystkich odmianach tych ciał jest zawsze zbudowana analogicznie, czy też, że budowa jej zależy od charakteru pierwszorzędowego lub drugorzędowego, albo od natury rodnika R. Badania spektrometryczne całego szeregu tych ciał, należących do grupy nitraminów pierwszo- i drugorzędowych, a także alkilouretanów $\begin{matrix} R - CO \\ H \end{matrix}\!\!>\!N - NO_2$ wykazały, że

grupa N_2O_2 we wszystkich tych ciałach ma przybliżenie tę samą wartość refrakcyjną, mianowicie 9·809 dla H_α, a 9·935 dla światła sodowego. Z tego wniosek, że sposób nasycania grupy N_2O_2 jest we wszystkich trzech gromadach ciał powyższych jednakowy. Stwierdzono dalej, że to samo można powiedzieć o refrakcyi grupy NO_2, zawartej w trzech rodzajach nitraminów. Refrakcyę tę obliczono przez porównanie eksperymentalnych wartości pierwszorzędowych alkilonitraminów $\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ H \end{matrix}\!\!>\!N - NO_2$ i pierwszorzędowych zasad z tym samym rodnikiem alkilowym $C_nH_{2n+1}NHH$, po odjęciu inkrementu jednego atomu wodoru, przez porównanie drugorzędowych alkilonitraminów $(C_nH_{2n+1})_2N - NO_2$ z zasadami drugorzędowemi:

$$(C_nH_{2n+1})_2 . NH,$$

po odjęciu inkrementu jednego atomu wodoru, i wreszcie przez porównanie estrów alkilonitraminowych kwasów $\begin{matrix} (C_nH_{2n+1}) - N - NO_2 \\ COOR \end{matrix}$ z estrami alkilokarbaminowych kw. $(C_nH_{2n+1})NH . COOR$ (także po odjęciu inkrementu jednego atomu wodoru). Otrzymano w ten sposób dla grupy NO_2 wszystkich rodzajów nitraminów, przybliżenie tę samą wartość stałą 7·465. Wobec tego nie może ulegać wątpliwości, że co do grup N_2O_2 wchodzących w skład nitraminów, wszystkie są zbudowane w sposób identyczny. Aby dać pojęcie o wielkiej czułości stałych refraktometrycznych nietylko w zależności od budowy pewnych grup, ale także od natury pierwiastka, z którym są połączone, porównamy nitrozaminy $R_2N - NO$ z azotynami alkilów $R - O - NO$. W pierwszym razie mamy grupę NO w związku z azotem, w drugim z tlenem.

Z wartości cząsteczkowej refrakcyi nitrozwiązków szeregu tłuszczowego (nitrozodwumetyloamin, nitrozodwuetyloamin etc.) oblicza się dla grupy:

NO — 5·33 (H_α) i 5·37 (Na),

z wartości zaś cząsteczkowych refrakcyj azotynów dla NO oblicza się 5·86 (H_α) i 5·91 (Na). Ta wielka zależność refrakcyi grupy NO od charakteru pierwiastka, do którego jest przyczepiona, tłumaczy też do pewnego stopnia okoliczność, że refrakcya cząsteczkowa tlenku azotowego NO, mianowicie 4·43 (Na) różni się tak bardzo znacznie od wartości otrzymanych na zasadzie porównania związków organicznych.

Szczególnie ciekawe stosunki refraktometryczne spotykamy w związkach, zawierających układ hydrazynowy azotu i dwuazowy. Wartości refraktometryczne dla N_2, uwydatnione w poniżej podanej tabelce, obliczono przez odciągnięcie od refrakcyi cząsteczkowej, eksperymentalnie oznaczonej, inkrementy grup i atomów z N_2 połączonych:

		r_α	r_{Na}
hydrazyn $NH_2 — NH_2$	N_2	4·40	4·66
as-dwumetylohydrazyn $(CH_3)_2 . N . NH_2$	N_2	5·03	5·27
as-n-butylometylohydrazyn $\begin{matrix} C_4H_9 \\ CH_3 \end{matrix}\Big\rangle N.NH_2$	N_2	5·05	5·28
fenilohydrazyn $(C_6H_5) . NH . NH_2$	N_2	5·19	5·48
as-fenilometylohydrazyn $(C_6H_5)(CH_3) . N NH_2$	N_2	5·77	6·09

Zestawienie powyższe poucza, że wartość refrakcyi grupy N_2 waha się nadzwyczajnie. Rezultat ten stoi jednak w zgodzie z spostrzeżeniami innemi Brühla, według których dla azotu wogóle nie można wyprowadzić wartości stałej dla refrakcyi, gdyż charakter grup połączonych z azotem wpływa bezpośrednio na jego refrakcyę. Refrakcya np. azotu, obliczona z refrakcyi cząsteczkowej drugorzędowych aminów alifatycznych wynosi 2·604 (dla H_α) i 2·649 (Na), z refrakcyj zaś aminów pierwszorzędowych 2·311 (H_α) i 2·446 (Na) i t. d. Chcąc więc oznaczyć refrakcyę azotu układu — NH_2 powyżej przytoczonych ciał,

należy uwzględnić wpływ refrakcyjny grup przyczepionych do drugiego azotu na wartość jego refrakcyi atomowej. Wprowadzając te korekcye, otrzymamy:

	ν_α	ν_{Na}
hydrazyn N (połączony z H_2)	2·20	2·33
as-dwumetylohydrazyn N (połączony z H_2) .	2·42	2·62
as-n-butylometylohydr. » » » » .	2·45	2·63
fenilohydrazyn » » » » .	2·17	2·27
as-fenilometylohydraz. » » » » .	2·36	2·50
średnia wartość . . .	2·32	2·47

Widzimy, że zgodność teraz jest dostateczna[1]).

Szczególnie ciekawe byłoby badanie spektrometryczne związków dwuazowych, których budowa przedstawia wiele ciekawych stron. Związki te jednak bardzo trudno dają się otrzymać w stanie czystym, dlatego materyał zebrany przez B r ü h l a nie jest wyczerpujący, tem niemniej bardzo ciekawy.

T. zw. estrowi dwuazooctowemu przypisujemy, zgodnie z wynikami wyczerpujących prac C u r t i u s a, wzór:

$$\begin{array}{c} N = N \\ \diagdown\diagup \\ CH\,.\,CO\,.\,OC_2H_5\,. \end{array}$$

Dla układu $\overset{}{\underset{|}{N}} = \underset{|}{N}$, przyczepionego zapomocą obu wolnych jednostek powinowactwa do węgla oblicza się w sposób analogiczny, jak to omówiliśmy niejednokrotnie powyżej, wartości następujące: 8·41 (H_α) i 8·43 (Na), a więc znacznie większe, niż dla grupy N_2, zawartej w hydrazynach. Pomimo to bliższe uwzględnienie czynników wpływających na refrakcyę azotu w tego rodzaju ciałach przekona, że wartości te wielkie, bynajmniej nie są nieprawdopodobne.

---

[1]) Uwzględniając jeszcze hydroksylamin, β-metylohydroksylamin i amoniak, otrzymuje się ogólna przeciętna refrakcya dla azotu hydrazynowego = 2·33 (H_α) i 2·48 (Na).

Ciałem konstytucyjnie zbliżonem do estru dwuazooctowego jest imid dwuazobenzolu $C_6H_5 - N\left\langle{N \atop N}\right.$ (N i N połączone podwójnie: ||), oznaczając refrakcyę układu $-N\left\langle{N \atop N}\right.$ (||) z refrakcyi cząsteczkowej tego ciała po odciągnięciu inkrementu grupy fenilowej, otrzymamy:

	r_α	r_{Na}
$\overset{N}{\triangle}$ $N = N$,	10·37,	10·55.

Przypuszczając, że układ $\overset{N}{\triangle}$ $N - N$ powoduje taką samą refrakcyę, jak trzy atomy azotu hydrazynowego, otrzymamy dla niego 6·99 (H_α) i 7·44 (Na), czyli, że p o d w ó j n e w i ą z a n i e pomiędzy dwoma atomami azotu powoduje powiększenie refrakcyi o 3·38 (H_α), względnie 3·11 (Na) jednostek, a więc powiększenie znacznie większe, niż wiązanie etylenowe. Do identycznych wartości dochodzimy, porównywając odpowiednie hydrazynowe związki z dwuazowymi.

Materyał powyższy umożliwi nam rozstrzygnięcie niektórych zawiłych kwestyj budowy ciał, poprzednio już mimochodem poruszonych, do których zwrócimy się obecnie.

Azoksybenzol, któremu ogólnie przypisują budowę:

$$C_6H_5 - N - N - C_6H_5$$
$$\diagdown \diagup$$
$$O$$

według B r ü h l a z pewnością zbudowany jest według innego schematu, mianowicie zawiera wiązanie dwuazonowe. Refrakcya grupy N_2O, obliczona z refrakcyi cząsteczkowej azoksybenzolu przez odciągnięcie inkrementów dwu grup fenilowych wynosi:

	r_α	r_{Na}
N_2O	11·96	12·64

a więc wartości bardzo wysokie. Nie może tu być mowy o wpływie grup fenilowych, albowiem porównanie hydrazynu z fenilohydrazynem przekona, że wpływ ten w istocie jest nieznaczny:

		r_α	r_{Na}
fenilohydrazyn	$C_6H_5.NH.NH_2$	$N_2 = 5{\cdot}19$	5·48
hydrazyn	$NH_2.NH_2$	$N_2 = 4{\cdot}40$	4·66
		różnica = 0·79	0·82

przypuszczając, że druga grupa fenilowa spowoduje takie same powiększenie refrakcyi grupy N_2, otrzymamy dla N — N połączonych z dwiema grupami fenilowemi:

$$4{\cdot}40 + 2 \times 0{\cdot}79 = 5{\cdot}98 \text{ dla } r_\alpha$$
$$4{\cdot}66 + 2 \times 0{\cdot}82 = 6{\cdot}30 \text{ » } r_{Na}$$

Co do tlenu układu — N — N —, to można przyjąć,
(z O połączonym z obu atomami N)

ze względu na stosunkową stałość jego refrakcyi, że refrakcya jego wynosi w tym przypadku tyleż, ile w hydroksylaminie, mianowicie 1·54 (r_α), względnie 1·57 (Na), a więc dla całego układu — N — N —, przypuszczając powyżej
(z O połączonym z obu atomami N)

scharakteryzowany wpływ grup fenilowych, otrzymamy:

$$7{\cdot}52 \text{ da } r_\alpha \text{ i } 7{\cdot}87 \text{ da } r_{Na}$$

a więc wartości znacznie mniejsze od rzeczywistych. Niedobór wynosi 4·44 (r_α) i 4·77 (r_{Na}), czyli więcej znacznie, niż inkrement wiązania podwójnego azotowego. B r ü h l wobec tego przypisuje azoksybenzolowi jeden z następujących wzorów z wiązaniami podobnymi do spotykanych w ciałach dwuazonowych:

$C_6H_5 - N \vdots N - C_6H_5$ (O połączony z obu atomami N) albo $C_6H_5 - \underset{\underset{O}{\|}}{N} = N - C_6H_5$.

B u d o w a n i t r o z a c y l a m i n ó w. Produktom działania kwasu azotawego na acylowe pochodne pierwszo-

rzędowych aminów przypisują w zasadzie podobną budowę, jak nitrozaminom i reakcyę formułują w sposób analogiczny:

$$\left.\begin{matrix} R \\ R^1 \end{matrix}\right\rangle NH + HO - N:O = H_2O + \left.\begin{matrix} R \\ R^1 \end{matrix}\right\rangle N - N:O,$$

$$\left.\begin{matrix} R \\ R^1 - CO \end{matrix}\right\rangle NH + HO - N:O = H_2O + \left.\begin{matrix} R \\ R^1 - CO \end{matrix}\right\rangle N - N:O.$$

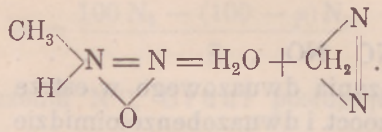
Jeżeli poglądy te są słuszne, w takim razie, twierdzi Brühl, refrakcya grupy N_2O powinnaby w obu przypadkach być ta sama, pominąwszy nieznaczne zmniejszenie refrakcyi azotu, spowodowanej sąsiedztwem grupy CO w przypadku nitrozacylaminów. Badania refraktometryczne dały jednak zupełnie inny rezultat. Grupa N_2O w nitrozaminach powoduje, jak widzieliśmy, refrakcyę 7·93 (H_α), względnie 8·06 (Na), podczas gdy w nitrozacylaminach 9·28, względnie 9·35, a więc znacznie większą. Powiększenie refrakcyi powoduje się zawsze przez wielokrotne wiązania pomiędzy jednakowymi atomami i chcąc powiększenie to uzasadnić wzorem konstytucyjnym, Brühl dla nitrozacylaminów przyjmuje schemat:

$$\left.\begin{matrix} R \\ R_1 . CO \end{matrix}\right\rangle \underset{\diagdown\;\diagup \atop O}{N = N}.$$

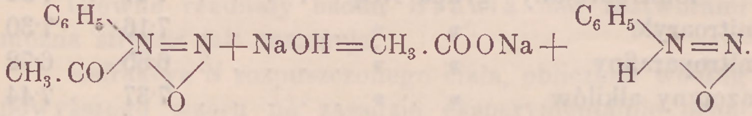
Przemiana nitrozometylouretanu w dwuazometan tłumaczy się przeto według wspomnianego autora w sposób następujący:

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 . O\,CO \end{matrix}\right\rangle \underset{\diagdown\;\diagup \atop O}{N = N} + 2NaOH = Na_2CO_3 + C_2H_5 . OH +$$

$$+ \left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\right\rangle \underset{\diagdown\;\diagup \atop O}{N = N},$$



Przenosząc te poglądy do dziedziny związków aromatycznych, dochodzi się do wzoru dla dwuazobenzolu, odmiennego od dotychczas przyjmowanego, mianowicie:



normalny dwuazobenzol

Na zakończenie tej części niniejszego rozdziału przytoczymy liczbowe wyniki badań Brühla nad spektrochemią azotu, chcąc w ten sposób jeszcze raz sumarycznie przedstawić niezmierną zależność atomowej refrakcyi azotu od czynników konstytucyjnych[1]):

	r_α	r_{Na}
azot elementarny atom azotu	—	2·21
amoniak » »	2·32	2·50
hydroksylamin » »	2·35	2·51
hydrazyny, atom azotu w grupie NH_2 . .	2·32	2·47
pierwszorzędowe tłuszczowe aminy N . .	2·31	2·45
drugorzędowe tłuszczowe aminy N . . .	2·60	2·65
drugorzędowe tłuszczowe amidy H—N<(C—)(CO)	2·24	2·27
trzeciorzędowe alifatyczne aminy N . . .	2·92	3·00
trzeciorzędowe tłuszczowe amidy (— C —)$_2$ N — O	2·64	2·71
dwualkilonitrozaminy grupa N_2O	7·93	8·06
tlenek azotawy N_2O » »	—	7·58
dwualkilonitrozaminy » NO	5·33	5·37
azotyny alkilów » »	5·86	5·91

[1]) Z. f. physik. Chemie **25**, 647 (1898).

	r_α	r_{Na}
tlenek azotu NO NO	—	4·47
inkrement wiązania dwuazowego w estrze kw. dwuazooct. i dwuazobenzoloimidzie	3·38	3·13
alkilonitraminy, dwualkilonitraminy i alkilonitrouretany grupa N_2O_2	9·81	9·94
alkilonitraminy, dwualkilonitraminy i alkilonitrouretany grupa NO_2	7·47	7·51
nitroaryle » »	7·16	7·30
nitroparafiny » »	6·65	6·72
azotyny alkilów » »	7·37	7·44
azotany alkilów » »	7·55	7·59
kwas azotowy » »	7·36	7·35
azotany alkilów » NO_3	9·02	9·10
kwas azotowy » »	8·84	8·95

Badania refraktometryczne w związku z budową ciał miałyby jeszcze większe znaczenie i zastosowanie, gdyby inkrementy refrakcyj atomowych i grup, oznaczone na zasadzie badania płynnych ciał jednolitych, mogły być użyte do obliczania refrakcyj cząsteczkowych ciał rozpuszczonych. Nieliczne wprawdzie badania w tym kierunku dowodzą jednak, że w roztworach stosunki są bardzo skomplikowane, że rachunek z inkrementami wyżej podanymi prowadzić może niekiedy do całkiem fałszywych rezultatów. Refrakcye roztworów oblicza się na zasadzie wzoru Biota i Arago dla refrakcyi mieszanin płynnych[1]). Jeżeli N_1 oznacza refrakcyę roztworu, N_2 refrakcyę rozpuszczalnika, N — refrakcyę rozpuszczonego ciała, a p odsetek ostatniego, wtedy refrakcya 100 części wagowych roztworu oblicza się według równania:

$$100\,N_1 = p\,N + (100 - p)\,N_2,$$

a zatem refrakcya rozpuszczonego ciała:

---

[1]) Brühl. Z. f. phys. Chemie 21, 393 (1896). Porównaj także Brühl l. c. 30, 1 (1899).

$$N = \frac{100\,N_1 - (100 - p)\,N_2}{p}.$$

Dla obliczenia N [1]), Brühl posługuje się wzorem $N = \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)\,d}$, aczkolwiek według Landolta [2]) wzór $N = \frac{n - 1}{d}$ dla mieszanin daje wyniki zgodniejsze.

Główne rezultaty badań Brühla nad roztworami można streścić jak następuje:

Refrakcya N rozpuszczonego ciała, obliczona według powyższego wzoru na zasadzie eksperymentalnie oznaczonego współczynnika załamania światła i gęstości roztworu, nie zależy od koncentracyi, względnie zależy od niej tylko w stopniu nieznacznym, np.:

		N_{H_α}	N_{Na}
α-jednooksim benzylowy			
w alkoholu benzylowym	16·792%	0·2933	0·2963
	12·922 »	0·2929	0·2961
kwas cynamonowy			
w alkoholu etylowym .	14·356 »	0·3053	0·3098
	9·960 »	0·3048	0·3088
kwas allocynamonowy			
w alkoholu etylowym .	41·544 »	0·2940	0·2973
	14·398 »	0·2929	0·2965

Wpływ natomiast natury rozpuszczalnika jest w większości przypadków bardzo wielki, np.:

kwas cynamonowy			
w alkoholu etylowym .	9·960%	0·3048	0·3088
» » benzylowym	10·515 »	0·2975	0·3014
kwas allocynamonowy			
w alkoholu etylowym .	14·398 »	0·2929	0·2965
» » benzylowym	10·377 »	0·2901	0·2933

[1]) Względnie N_1 i N_2.

[2]) Ann. 213, 80 (1882).

Zanalizowanie większego materyału liczbowego doprowadziło Brühla do rezultatu, że różnice refrakcyj ciał rozpuszczonych, obliczone według powyższych wzorów, są tem większe, im więcej się różnią pod względem optycznym użyte rozpuszczalniki i, że idealnym rozpuszczalnikiem dla każdego ciała byłby taki, którego refrakcya i dyspersya właściwa (patrz niżej) jest taka sama, jak ciała rozpuszczonego.

Wreszcie dajemy jeszcze porównanie wartości refrakcyj cząsteczkowych, oznaczonych eksperymentalnie dla roztworów i obliczonych z refrakcyj atomowych, otrzymanych na zasadzie pomiarów nad ciałami jednorodnemi.

Jednobromopseudobutylen:

$$\begin{array}{c} CH_3 - C - H \\ \| \\ Br - C - CH_3 \end{array}$$

	MR_{H_α}	MR_{Na}
eksperyment	27·71	27·89
rachunek $C_4H_7Br \vert=$	27·88	28·00

Bromowodorodwumetyloacetylen:

$$\begin{array}{c} CH_3 - C - Br \\ \| \\ CH_3 - C - H \end{array}$$

	MR_{H_α}	MR_{Na}
eksperyment	27·67	27·85
rachunek $C_4H_7Br \vert=$	27·88	28·00

Zgodność więc jest znośnie dobra. W innych przykładach natomiast, cytowanych przez Brühla, różnice są bardzo znaczne, które jednak nie sprowadzają się do faktu, że liczby otrzymane przez pomiar roztworów ciał, nie stoją w żadnym bezpośrednim stosunku do inkrementów atomowych, wyżej podanych, a natomiast tłumaczą się niezmiernie wielkim wpływem na refrakcyę grup fenilowych i etylenowych, stojących w bezpośrednim związku

z sobą, wpływem, którego unormować należycie jeszcze nie zdołano.

Z wspomnianej pracy Brühla, przytoczymy jeszcze ten znamienny fakt, że geometryczne izomery, jak kwas cynamonowy i allocynamonowy, ich estry etylowe, anti- i syn-cyanki, dwubromodwuazobenzole i t. d., są heterospektryczne, przyczem odmiany topiące się w temp. wyższych, a więc trwalsze i trudniej rozpuszczalne wykazują bez wyjątku refrakcye większe. Natomiast geometrycznie izomeryczne kwasy tłuszczowe, oksimy, hydrazony i chlorki tolanu okazały się izospektrycznymi.

Oprócz cząsteczkowej refrakcyi może oddać także wielkie usługi cząsteczkowa dyspersya przy ocenie budowy ciał organicznych, na co wskazał po raz pierwszy Brühl. Pojęcie to charakteryzuje się przez wzór:

$$\left(\frac{n_\gamma^2 - 1}{n_\gamma^2 + 2} - \frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2}\right)\frac{M}{d},$$

w którym n_γ i n_α oznaczają współczynniki załamania różnych promieni światła tego samego ciała. Cząsteczkowa dyspersya jest niezależna od temperatury i stanu skupienia, podobnie jak refrakcya. Atomowe dyspersye oznacza się w sposób analogiczny, jak refrakcye atomowe.

Badania spektrometryczne oddały chemii organicznej niejedną już wielką usługę i nie może ulegać wątpliwości, że dalszy postęp tych badań, nagromadzanie coraz większego materyału doświadczalnego i możliwie wszechstronna jego analiza, da nam z czasem do ręki jedno z najpotężniejszych fizycznych narzędzi do oznaczania sposobów wiązania się atomów w cząsteczce.

Ciepło spalania i tworzenia się związków organicznych w zależności od budowy chemicznej.

Badanie ciepła spalania i tworzenia się związków organicznych także może być niejednokrotnie wyzyskane

do celów badań konstytucyjnych. Wielkich zdobyczy w tym zakresie wprawdzie jeszcze nie posiadamy, pomimo nadzwyczajnego nakładu pracy kilkunastu autorów, ale jest nadzieja, że z biegiem czasu, szczególnie po osiągnięciu możliwie dokładnych metod badania i po pozbyciu się wszelkich założeń dowolnych, termochemia stanie się jednym z najpotężniejszych doradców organika.

Badania Thomsena przekonały przedewszystkiem, że ciepła spalenia przedstawicieli szeregów homologicznych rosną, w miarę wzrostu składu cząsteczek o stałą grupę, o niemal stałą ilość kaloryj. Otrzymano mianowicie[1]):

		różnica
metan CH_4 . . .	211·93 Kal	
		158·51
etan C_2H_6	370·44 »	
		158·76
propan C_3H_8 . . .	529·20 »	
		158·00
butan C_4H_{10} . . .	687·20 »	
		159·90
pentan C_5H_{12} . .	847·10 »	
		152·10
heksan C_6H_{14} . .	999·20 »	

podobnie w szeregu nienasyconym:

		różnica
etylen C_2H_4 . . .	333·35 Kal	
		159·39
propylen C_3H_6 . .	492·74 »	
		157·88
butylen C_4H_8 . .	650·62 »	
		157·01
amylen C_5H_{10} . .	807·66 »	
acetylen C_2H_2 . .	310·05 »	
		157·48
allilen C_3H_4 . . .	467·53 »	

Widzimy, że w obu szeregach przyrostowi CH_2 odpowiada średnio przyrost 158 Kal. Do tego samego rezultatu prowadzi także porównanie ciepła spalenia pochodnych chlorowcowych:

[1]) Ilość kaloryj podanych we wszystkich przytoczonych zestawieniach odnosi się do gramocząsteczki spalonego ciała, w stałem ciśnieniu.

		różnica
chlorek metylu CH_3Cl . . .	164·77 Kal	
		157·16
» etylu C_2H_5Cl . . .	321·93 »	
		158·27
» propylu C_3H_7Cl . .	480·20 »	
		157·71
» izopropylu C_3H_7Cl .	637·91 »	
» etylenu $C_2H_4Cl_2$ . .	272·00 »	
» etylidenu » . .	272·05 »	
bromek metylu CH_3Br . . .	184·71 »	
		157·19
» etylu C_2H_5Br . . .	341·82 »	
		157·47
» propylu C_3H_7Br . .	499·29 »	

a także alkoholi i homologicznych kw., szeregu zarówno alifatycznego, jak aromatycznego:

		różnica
alkohol metyl. $CH_3.OH$ . .	181·23 Kal	
		159·30
» etylowy $C_2H_5.OH$	340·53 »	
		158·10
» propyl. C_3H_7OH . .	498·63 »	
» izopropyl. » . .	493·32 »	
		165·17
» izobutyl. C_4H_9OH .	658·49 »	
		161·58
» izoamyl. $C_5H_{11}OH$.	820·07 »	
kwas malonowy	207·3 »	
		157·8
» metylomalonowy . . .	365·1 »	
		151·6
» dwumetylo- lub etylomalonowy	516·7 »	
		158·4
» propylomalonowy . .	675·1 »	
» bursztynowy	356·8 »	
		158·4
» metylobursztynowy . .	515·2 »	
» benzoesowy	771·7 »	
		156·9
» toluylowy	928·6 »	
		156·6
» mezytyleno-karbon. . .	1085·2 »	

Z powyżej przytoczonych rezultatów uderza przedewszystkiem ten, że chlorek etylenu $Cl.CH_2.CH_2.Cl$ i chlorek etylidenu, podobnie jak alkohol propylowy i izopropylowy wytwarzają przy spaleniu niemal identyczną ilość ciepła. Musimy więc wnioskować, że izomery nieróżniące się od siebie nasyceniem atomów węgla, posiadają przybliżenie identyczne ciepła spalenia. Wniosek ten potwier-

dzają także badania Stohmanna[1]) i jego uczniów nad ciepłem spalenia izomerycznych pochodnych benzolu, których izomerya polega na różnym stosunkowym układzie grup lub atomów, substytujących atomy wodoru rdzenia benzolowego. Otrzymano mianowicie dla trzech izomerycznych hydroksybenzoesowych kwasów i homologów kwasu benzoesowego:

kwas salicylowy	729·5 Kal
» metaoksybenzoesowy . .	729·0 »
» paraoksybenzoesowy . .	725·9 »
» ortotoluylowy	929·4 »
» metatoluylowy	929·1 »
» paratoluylowy	927·4 »

Podobnie też rzecz się ma w szeregu dwukarboksylowych kwasów:

kwas ortoftalowy	771·6 Kal
» izoftalowy	768·8 »
» tereftalowy	770·9 »

Reguła powyższa nie ma jednak wartości bezwzględnej, jak to wykazano w szeregu ciał izomerycznych pochodnych kw. malonowego, bursztynowego i niektórych innych:

$CH(CH_3).COOH$
kw. metylomalonowy | . . . 364·8 Kal
$COOH$

$CH_2.CH_2.COOH$
» bursztynowy | . . . . . 356·8 »
$COOH$

$CH.(C_2H_5)COOH$
» etylomalonowy | . . . 517·9 »
$COOH$

$CH.(CH_3)-CH_2-COOH$
» pyrowinny | . . . 515·2 »
$COOH$

---

[1]) Z. f. phys. Ch. 6, 334 (1890). 10, 410 (1892).

$CH.(C_5H_7)—COOH$
kw. propylomalonowy | . . 675·1 Kal
$COOH$
$CH(C_2H_5).CH_2.COOH$
» etylobursztynowy | . 672·2 »
$COOH$

Pochodne kwasu malonowego naogół wykazują nieco większe ciepło spalenia, niż odpowiednie izomeryczne pochodne kwasu winnego.

Jak widzimy, powyższe rezultaty nie nadają się wcale do osądzania budowy chemicznej ciał. Wyraźny wpływ budowy na ciepło spalenia zauważyć jednak można w ciałach nienasyconych w porównaniu z nasyconymi, a ponieważ właśnie kwestya »nasyconości« węgla we wzorach wielu ważnych ciał jest szczególnie aktualną, więc pomiary termochemiczne w tym zakresie badań konstytucyjnych, wespół z innymi pomiarami stałych fizycznych, okazały się bardzo pożądanymi. Istniejące stosunki zrozumiemy szczególnie łatwo, uwzględniając ciepło tworzenia się ciał (nas interesować będą przedewszystkiem węglowodory), które można łatwo obliczyć z ciepła spalenia. Przypuśćmy, że mamy określić ciepło tworzenia się metanu. Bezpośrednio tego uczynić nie można, gdyż łączenie się węgla z wodorem na metan odbywa się tylko w takich warunkach, które wykluczają pomiary kalorymetryczne. Pośrednio wszakże możemy to uczynić, opierając się na ogólnych regułach termochemicznych, oznaczając z jednej strony ciepło spalenia metanu, a z drugiej sumę ciepła spalenia składników jego, t. j. węgla i wodoru. Różnica tych wartości przedstawi ciepło tworzenia się metanu. Jedna cząsteczka gramowa węgla wywiązuje przy spaleniu 96·96 kaloryj, dwie cząsteczki gramowe wodoru (zawarte w jednej cząsteczce gramowej metanu) 136·72 kal., czyli ogółem 233·68 kal., a ponieważ metan, spalając się, daje 211·93 kal., więc ciepło tworzenia się ostatniego wynosi 21·75 kal.

Ogólnie, ciepło tworzenia się węglowodoru obliczyć można według równania:

$$(C_x, H_y) = x(C, O_2) + \frac{y}{2}(H_2, O) - z(C_x, H_y),$$

gdzie $z(C_x H_y)$ oznacza eksperymentalnie oznaczone ciepło spalenia węglowodoru w stałem ciśnieniu, a (C, O_2) i (H_2, O) ciepło spalenia węgla i wodoru.

Wartości w ten sposób otrzymane przedstawiają ciepło tworzenia się związków w stałem ciśnieniu; chcąc otrzymać wartości ciepła tworzenia się w stałej objętości, należy od wartości poprzedniej odjąć dla każdej znikającej objętości cząsteczkowej wartość:

$$(0{\cdot}54 + 0{\cdot}002\,t)\ \text{Kal.}$$

W poniżej podanej tabelce zestawiono oba rodzaje ciepła tworzenia się kilku węglowodorów dla temp. 20°:

	Kal. ciśnienie stałe	Kal. objętość stała
metan	21·75	20·59
etan	28·55	27·10
propan	35·11	33·37
butan	42·45	40·42
pentan	47·85	45·53
heksan	61·08	58·47
etylen	— 2·71	— 3·87
acetylen	— 47·77	— 48·64

Opierając się na powyższych liczbach i uczyniwszy pewne założenia co do sposobu wytwarzania się węglowodorów z ich składników, i mechanizmu ich rozkładu, Thomsen[1]) doszedł do bardzo interesujących wyników, mających znaczenie dla badań konstytucyjnych nad węglowodorami.

Skład jakiegokolwiek węglowodoru nasyconego oznaczmy przez $C_a H_{2b}$. Ilość wiązań służących do skojarzenia

[1]) Z. f. phys. Ch. **1**, 370 (1887).

atomów węgla możemy łatwo obliczyć. Z pomiędzy $4a$ wiązań wszystkich a atomów węgla, $2b$ zużywa się na połączenie z atomami wodoru, pozostaje więc $4a - 2b$ wiązań, które zużywają atomy węgla do połączenia się pomiędzy sobą w ten sposób, że każde dwa wiązania łączą z sobą dwa atomy węgla. Przy rozkładzie więc węglowodoru na poszczególne atomy węgla rozerwaniu musi uledz:

$$\frac{4a - 2b}{2} = 2a - b \qquad (1)$$

wiązań pomiędzy węglami. Energię potrzebną do uskutecznienia tego w każdym przypadku oznaczymy przez v_1, w takim razie suma energii, niezbędna do porozrywania a atomów węgla, związanych $2a - b$ jednostkami wartościowości, równą będzie: $v_1(2a - b)$. (2)

Podobnie, jeżeli energię niezbędną do oderwania atomu wodoru od węgla oznaczymy przez r, to ogólna ilość atomów wodoru $2b$ zużyje energię $2br$. Ogółem więc zużyjemy w celu rozerwania węglowodoru na poszczególne atomy pracę $(2a - b)v_1 + 2br$.

Oznaczmy dalej przez fc ciepło spalenia wyosobnionego atomu węgla, a przez fh_2 ciepło spalenia dwu atomów wodoru, w takim razie ciepło spalenia wszystkich wyosobnionych atomów wyniesie: $afc + bfh_2$. (3)

Różnica pomiędzy ostatnią wartością a poprzednią:

$$afc + bfh_2 - 2av_1 + bv_1 - 2br =$$
$$= a(fc - 2v_1) + b(fh_2 - 2r + v_1) = f(C_\alpha H_{2b}) \qquad (4)$$

da nam ciepło spalenia węglowodoru w objętości stałej. Chcąc otrzymać wartości dla ciepła spalenia w ciśnieniu stałem, musimy uwzględnić jeszcze wyżej wspomnianą korektę [1]), i otrzymamy:

$$f(C_\alpha H_{2b}) = a(fc - 2v_1) + b(fh_2 - 2r + v_1 + 0{\cdot}29) + 0{\cdot}58.$$

[1]) Do spalenia węglowodoru $C_a H_{2b}$ potrzeba $(a + \frac{1}{2}b)$ cząsteczek tlenu, przyczem wytwarza się a cząsteczek CO_2 i b cząsteczek wody (płynnej), kontrakcya więc wynosi $(1 + \frac{1}{2}b)$ cząsteczek, której odpowiada $0{\cdot}58 + b \,.\, 0{\cdot}29$ kal.

W równaniu tem wyrazy objęte klamrami przedstawiają wartości stałe, oznaczmy je przez x, względnie y, a wtedy otrzymamy równanie prostsze:

(5) $f(C_{\alpha} H_{2b}) = ax + by + 0{\cdot}58.$

Niewiadome x i y można wyznaczyć, uwzględniając eksperymentalnie oznaczone wartości dla ciepła spalenia węglowodorów nasyconych, np.:

CH_4 (metan) $= 211{\cdot}93 = x + 2y + 0{\cdot}58$ (ilość atomów
C_2H_6 (etan) $= 370{\cdot}44 = 2x + 3y + 0{\cdot}58$ wodoru$=2b$!)

$y = 52{\cdot}84$
$x = 105{\cdot}67$

Uwzględniając eksperymentalnie oznaczone ciepła spalenia pięciu węglowodorów, mianowicie metanu, etanu, propanu, trójmetylometanu i czterometylometanu, Thomsen otrzymał przeciętnie dla:

$x = 106{\cdot}17$ Kal
$y = 52{\cdot}53$ »

Ciepło spalenia węglowodorów nasyconych szeregu alifatycznego obliczone zapomocą tych stałych, zgadza się rzeczywiście bardzo dobrze z wartościami eksperymentalnie oznaczonemi. Stałe te nie mają jednak zastosowania w przypadku węglowodorów nienasyconych, jak poucza następujące zestawienie:

	a	b	ciepło spalenia oblicz.	ciepło spalenia ozn. eksp.	różn.	ilość wiązań podw.
etylen C_2H_4 . .	2	2	317·98	333·35	+ 15·37	1
propylen C_3H_5 .	3	3	476·68	492·74	16 06	1
izobutylen C_4H_8	4	4	635·38	650·62	15·24	1
dwuallil C_6H_{10} .	6	5	900·25	932·72	32·57	2

Widzimy, że ciepło obliczone według wzoru (5) i wyżej podanych wartości stałych jest mniejsze od w rzeczywistości wytwarzanego, że zauważona różnica wartości tych powtarza się stale i wynosi przeciętnie dla każdego po-

dwójnego wiązania 15·465 Kal. Opierając się na tym wyniku, możemy wyprowadzić wzór, który pozwoli obliczyć ciepło spalenia węglowodorów, zawierających wiązania podwójne. Wzór $4a-2b$ podaje ilość wiązań pojedyńczych pomiędzy węglami w nasyconym węglowodorze składu $C_a H_{2b}$. W węglowodorze nienasyconym z każdych dwu wiązań pojedyńczych powstanie jedno wiązanie podwójne, a ponieważ każde wiązanie podwójne nasyca inne wiązanie podwójne, a pojedyńcze nasyca inne pojedyńcze, to oznaczając przez β ilość pierwszych, a α ilość ostatnich, otrzymamy:

$$4a-2b=2\alpha+4\beta,$$

czyli:

$$2a-b=\alpha+2\beta \qquad (6)$$

Energię potrzebną do rozerwania wiązań pojedyńczych oznaczyliśmy przez v_1, potrzebną do rozerwania wiązania podwójnego oznaczymy przez v_2, czyli do rozerwania jednych i drugich, zużyjemy energię:

$$\alpha v_1+\beta v_2,$$

albo wstawiając za α wartość jego z równania (6), otrzymamy:

$$(2a-b)v_1-\beta(2v_1-v_2). \qquad (7)$$

W porównaniu z energią, potrzebną do rozerwania pojedyńczych wiązań pomiędzy węglami (wzór 2), energia niezbędna do uskutecznienia rozkładu w tym przypadku jest o $\beta(2v_1-v_2)$ mniejszą i o tą samą wartość powiększy się ciepło spalenia węglowodoru składu $C_a H_{2b}$, zawierającego podwójne wiązania, w porównaniu z ciepłem spalenia węglowodoru, w którym mamy wyłącznie wiązania pojedyńcze. Otrzymamy przeto następujący wyraz dla ciepła spalenia węglowodoru składu $C_a H_{2b}$, o β wiązaniach podwójnych:

$$f(C_a H_{2b})=ax+by+0{\cdot}58+\beta(2v_1-v_2). \qquad (8)$$

Znaczenie stałych x i y jest oczywiście takie same, jak we wzorze (5), dla $2v_1-v_2$ zaś otrzymaliśmy jak wy-

żej wykazano 15·465 Kal. W zupełnie analogiczny sposób wykazał Thomsen, że ciepło spalenia węglowodoru $C_\alpha H_{2b}$ o γ wiązaniach potrójnych można wyrazić przez wzór:

$$f(C_\alpha H_{2b}) = ax + by + 0{\cdot}58 + \gamma(3v_1 - v_3),$$

gdzie:

$$3v_1 - v_3 = 43{\cdot}922 \text{ Kal.}$$

Wreszcie, ogólny wzór uwzględniający zarówno wiązania pojedyncze, jak podwójne i potrójne, brzmi:

$$f(C_\alpha H_{2b}) = ax + by + \beta z + \gamma \tilde{\omega},$$

gdzie $x = 106{\cdot}17$, $y = 52{\cdot}53$, $z = 15{\cdot}465$, $\tilde{\omega} = 43{\cdot}922$, $a =$ = ilość wiązań pojedyńczych pomiędzy węglami, $b =$ ilość wiązań pojedyńczych pomiędzy wodorem a węglem, $\beta =$ = ilość wiązań podwójnych a $\gamma =$ ilość wiązań potrójnych.

Równanie to umożliwia kontrolę wzorów konstytucyjnych różnych węglowodorów alifatycznych. Badania chemiczne dwuallilu np. prowadzą do wzoru:

$$CH_2 : CH \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CH : CH_2 \,.$$

Akceptując ten wzór, ciepło spalenia winno wynosić:

$$f(C_6 H_{10}) = 6 \times 106{\cdot}17 + 5 \times 52{\cdot}53 + $$
$$+ 2 \times 15{\cdot}465 + 0{\cdot}58 = 931{\cdot}2,$$

eksperymentalnie zaś otrzymano 932·8, a więc wartość potwierdzającą, powyżej podaną konstytucyę dwuallilu.

Dla dwupropargilu: $CH \vdots C \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, C \vdots CH$, otrzymamy:

$$f(C_6 H_6) = 6 \times 106{\cdot}17 + 3 \times 52{\cdot}53 + $$
$$+ 2 \times 43{\cdot}922 + 0{\cdot}58 = 883{\cdot}03,$$

podczas gdy eksperyment dał 882·88 Kal., czyli wartość potwierdzającą wzór powyższy budowy dwupropargilu.

Stałe, powyżej przytoczone, nie mają jednak zastosowania dla związków cyklowych, jak benzolu, naftalinu i trójmetylenu. Zakładając, że benzol zawiera dziewięć wiązań pojedyńczych, otrzymamy dla ciepła spalenia:

$$6x = 637{\cdot}02 \text{ Kal}$$
$$3y = 157{\cdot}59 \text{ »}$$
$$0{\cdot}58 \text{ »}$$
$$\overline{795{\cdot}19 \text{ »}}$$

w przypuszczeniu zaś, że benzol zawiera trzy wiązania podwójne i trzy pojedyńcze, otrzymamy 841·58, czyli wartości, które obie różnią się dość znacznie od eksperymentalnie otrzymanej, mianowicie 787·5 Kal. Bliższe zbadanie przyczyny tych różnic doprowadziło do rezultatu, że wiązania benzolowe i wogóle związków cyklowych, mają inne wartości kaloryczne, jak wiązania etylenowe. Ciepło spalenia benzolu, naftalinu, antracenu, fenantrenu i chryzenu, użytych w stanie krystalicznym, można obliczyć, jak wykazał Thomsen[1]), według następującego wzoru:

$$f(C_\alpha H_{2b}) = 104{\cdot}3\, b + 49{\cdot}09\, m + 105{\cdot}47\, n,$$

gdzie *m* oznacza ilość pojedyńczych wiązań, a *n* ilość podwójnych wiązań węglowodoru[2]). Zgodność pomiędzy rezultatami eksperymentalnie otrzymanymi i według powyższego wzoru obliczonymi jest bardzo dobra, jeżeli założymy w benzolu trzy wiązania podwójne, w naftalinie cztery, a w fenantrenie, antracenie i chryzenie po sześć.

Widzimy, że badania kalorymetryczne mogą nam dać wskazówki bardzo cenne, dotyczące budowy ciał organicznych. Rezultaty będą niewątpliwie jeszcze donioślejsze, gdy chemicy częściej starać się będą o możliwie dokładne oznaczenia ciepła spalenia badanych ciał i nagromadzą w ten sposób wielki materyał doświadczalny, który dziś przedstawia się jeszcze, pomimo bardzo licznych badań, zbyt skąpo.

---

[1]) Z. f. phys. Ch. 7, 55 (1891).

[2]) *b* oznacza, jak poprzednio, połowę ilości atomów wodoru.

Zależność assocyacyi cząsteczek ciał organicznych w roztworach od konstytucyi.

Metody nowoczesne oznaczania mas cząsteczkowych, oparte na empirycznych wynikach studyów Raoulta nad obniżaniem punktu krzepnięcia roztworów lub podwyższeniu punktu wrzenia roztworów w zależności od masy cząsteczkowej rozpuszczonych ciał, i uzasadnione termodynamicznie przez van t'Hoffa, mają, jak wiadomo, zastosowanie tylko dla stosunkowo rozcieńczonych roztworów. W roztworach więcej stężonych często ma miejsce polimeryzacya lub assocyacya cząsteczek, następstwem czego masy cząsteczkowe, oznaczone metodą kryoskopową lub ebulioskopową w roztworach, stężonych, są większe, niż w roztworach rozcieńczonych. Polimeryzacya owa często zależną jest od różnych okoliczności, między innemi także od konstytucyi badanych ciał i rozpuszczalnika.

Stwierdzono przedewszystkiem, że assocyacya ma miejsce bardzo często, jeżeli konstytucye rozpuszczalnika i rozpuszczonego ciała są analogiczne. Tiofen C_4H_4S np. badany w roztworach benzolowych daje wartości anormalne, natomiast dwutienyl $C_4H_3S — C_4H_2S$ zachowuje się normalnie w roztworach benzolowych, nienormalnie zaś w roztworze dwufeniloaminowym $C_6H_5 . NH C_6H_5$.

Związki hydroksylowe bardzo często wykazują anomalie. W roztworach ciał obojętnych jak benzol, naftalin, fenantren, ciała te ulegają assocyacyi, natomiast w przypadku rozpuszczalników, w skład których wchodzi także grupa hydroksylowa, jak w kwasach i fenolach lub alkoholach, związki hydroksylowe zachowują się normalnie. Podobnie zachowują się także amidy kwasowe, skutkiem czego niektórzy badacze skłonni są do przypisania tym związkom budowy hydroksylowej:

$$R . C\langle{}^{OH}_{NH} \quad \text{a nie zwykle przyjętej aminowej} \quad R . C\langle{}^{O}_{NH_2} .$$

Nie wszystkie jednak alkohole zachowują się zgodnie z powyższą regułą, mianowicie takie, w których znajduje się grupa hydroksylowa w związku z układem dwuwęglowym, posiadającym wiązanie podwójne. Takie ciała, np. oksymetylenokamfora $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C = CH.OH \\ | \\ CO\end{array}\right.$, zachowują się jak gdyby nie były alkoholami.

Dla ilustracyi tych stosunków przytoczymy badania Beckmanna[1] nad zachowaniem się benzolowych roztworów niektórych alkoholi.

Alkohol etylowy, M. cząsteczkowa $C_2H_5.OH = 46$.

%	obniżenie punktu krzepnięcia	masa cząsteczkowa
0·164	0·175	45·9
0·494	0·480	50·4
1·088	0·875	60·9
2·290	1·360	82·5
3·483	1·705	100·0
5·811	2·220	128·0
8·843	2·725	159·0
14·63	3·445	208·0
22·58	4·180	265·0
32·45	5·000	318·0

Borneol $C_{10}H_{18}O = 154$.

0·428	0·140	150
1·213	0·385	154
2·789	0·835	164
4·602	1·285	175
6·913	1·765	192
11·01	2·475	218
14·00	2·950	232

[1]) Z. f. phys. Chemie 2, 715 (1888).

Fenol $C_6H_5 . OH = 94$.

0·337	0·115	144
1·199	0·385	153
2·481	0·755	161
3·770	1·155	168
7·980	2·070	188
17·29	3·795	223
26·77	5·205	252

Porównanie różnych alkoholi przekonało[1]), że alkohole pierwszorzędowe są najwięcej skłonne do assocyacyi, trzeciorzędowe najmniej; różnice te uwydatniają się szczególnie przy badaniu alkoholi o znacznej masie cząsteczkowej, których zdolność do assocyacyi jest wogóle mniejsza, niż alkoholi o mniejszych masach molekularnych.

W szeregu fenoli zauważono, że obecność obcych substytuentów ma znaczny wpływ na assocyacyę. Badania Auwersa[2]) roztworów naftalinowych różnych fenoli pouczyły, że ortosubstytuowane fenole zachowują się normalnie, para natomiast anormalnie, meta wreszcie zajmują miejsce pośrednie.

Z pomiędzy dotychczas badanych substytuentów największy wpływ ma grupa aldehydowa, po niej grupa esterowa COOR, następnie grupa nitrowa. Badanie aldehydów fenolu dało np. następujące wyniki: masa cząsteczkowa normalna 122:

	1% roztwór	5%	8%
ortohydroksyaldehyd benzoesowy . .	125	128	131
metahydroksyaldehyd » . .	134	175	210
parahydroksyaldehyd » . .	150	225	275

Widzimy, że obecność grupy aldehydowej w ortopozycyi względem grupy hydroksylowej znosi zdolność tego

[1]) Beckmann l. c. Auwers. Z. f. phys. Chemie **12**, 689 (1893). **15**, 33 (1894). **18**, 595 (1895). **21**, 337 (1896).

[2]) Z. f. phys. Chemie **32**, 39 (1900).

hydroksylowego połączenia do polimeryzowania się, podczas gdy obecność jej w pozycyi meta, a szczególniej w para, na zjawisko to nie posiada wcale wpływu, albo ma wpływ tylko nieznaczny.

W zgodzie z tymi spostrzeżeniami jest także fakt, że podczas gdy p-nitrofenol zachowuje się anormalnie, o-p-dwunitrofenol zachowuje się tak, jak gdyby grupy hydroksylowej nie zawierał wcale, t. j. normalnie.

Oksimy zachowują się w wielu razach na podobieństwo alkoholi i fenoli.

Do związków chętnie się assocyujących, należą także kwasy organiczne. Wykazują one nawet w stosunkowo znacznych rozcieńczeniach podwójne masy cząsteczkowe.

O wielkiem znaczeniu kryoskopii dla badań konstytucyjnych dziś jeszcze mówić nie można, ale może być, że po wszechstronniejszych badaniach żdobędzie się pewniejsze podstawy dla tego rodzaju nadziei, wypowiadywanych niejednokrotnie. Że niektórzy badacze przywiązują kryoskopii w tym zakresie już dziś pewne znaczenie, świadczy okoliczność, że Biltz[1]) na zasadzie normalnego zachowania się kryoskopowego karwenonu przypisuje mu wzór ketonowy, odrzucając hydroksylowy.

Zależność własności skręcania płaszczyzny polaryzowanego światła od budowy cząsteczki.

Po stwierdzeniu przez Biota[2]) i Gerneza[3]) faktu, że nietylko niektóre ciała stałe i płynne, ale także gazowe, których gęstość odpowiada wartościom teoretycznie obliczonym na zasadzie wzorów empirycznych, mogą posiadać własność skręcania płaszczyzny polaryzowanego światła,

---

[1]) Z. f. phys. Chemie 27, 529 (1898).

[2]) Mém. de l'Acad· 2, 114.

[3]) Ann. Scient. de l'Ecole norm. sup. 1, 1.

nie mogło ulegać wątpliwości, że przyczyną materyalną tego zjawiska w przypadku ciał bezkształtnych stałych, płynnych i gazowych, jest budowa cząsteczki, sposób łączenia się z sobą składowych jej atomów. Rozdział o teoryi t. zw. węgla asymetrycznego informuje o poglądach tłumaczących tę zależność — na tem miejscu omówimy wyłącznie fizyczną stronę zjawiska czynności optycznej.

Siła, t. j. wielkość kąta skręcania stoi w prostym stosunku do długości warstwy płynu prześwietlonego i zależy od długości fali użytego promienia świetlnego. Ze zmniejszaniem się długości fal, kąt skręcania naogół wzrasta, jest więc najmniejszy dla światła czerwonego, a największy dla fioletowego. Przez pomiary kątów dla światła o różnej długości fali oznaczyć można dyspersyę rotacyjną. Wreszcie temperatura także nie jest bez wpływu na kąt skręcania płaszczyzny polaryzowanego światła, wpływ zresztą nie zawsze jednakowy. Podwyższenie temperatury niekiedy zmniejsza siłę skręcania, a niekiedy ją powiększa.

W celu otrzymania liczb, dających się porównywać, pomiary kątów wykonywa się w jednakowych warunkach i sprowadza do jednakowych jednostek. Skręcaniem właściwem, które przyjęto oznaczać przez $[\alpha]$, optycznie czynnego ciała nazywamy kąt skręcania, któremu ulega płaszczyzna polaryzacyi promienia, przechodzącego przez warstwę płynu, której długość wynosi 1 dm i gdy w 1 cm^3 znajduje się 1 gr. ciała. Jeżeli więc d oznacza gęstość badanego płynu (w stosunku do wody o 4^0, jako jednostki), l długość warstwy wyrażoną w decymetrach i α zauważony w tych warunkach kąt skręcania, wtedy skręcanie właściwe: $[\alpha] = \frac{\alpha}{ld}$.

Skręcanie właściwe ma charakter stałej fizycznej, charakterystycznej dla danego ciała czynnego, jeżeli α oznaczymy dla pewnego określonego promienia świetlnego i jeżeli pomiary (α i d) wykonamy w temp. 20^0.

Ciała stałe bada się w roztworach, przyczem rozpuszczalnik musi być oczywiście ciałem optycznie biernem. Roztwory można przyrządzać według dwu różnych sposobów, mianowicie uwzględniając procentowość objętościową, albo wagową. W pierwszym przypadku, zakładając, że siła skręcania jest w stosunku prostym do koncentracyi, otrzymamy:

$$[\alpha] = \frac{100\,\alpha}{l\,.\,c}$$

gdzie c jest koncentracya, czyli ilość gramów czynnego ciała w 100 cm^3 roztworu, w drugim przypadku:

$$[\alpha] = \frac{100\,\alpha}{l\,p\,d}$$

gdzie p oznacza procenty wagowe ciała czynnego, d gęstość ($p\,.\,d = c$).

Ponieważ, jak późniejsze badania [1]) wykazały, skręcanie właściwe zależne jest od koncentracyi i od natury rozpuszczalnika, więc dla charakterystyki badanego ciała, konieczne jest podanie szczegółowych dat, odnoszących się do wartości $[\alpha]$. Dla niektórych ciał wartości $[\alpha]$, obliczone na zasadzie pomiarów dokonanych nad różnymi roztworami, różnią się bardzo mało. Dla cukru trzcinowego, np. wartość $[\alpha]_D^{20}$ waha się w granicach 65·62°—66·80° przy badaniu roztworów, których koncentracya waha się w granicach 65% i 2%. Dla parasantonidu ($p = 0{\cdot}14$—48) $[\alpha]_D^{20} = 887{\cdot}9$—896·5, dla ramnozy skręcanie specyficzne okazało się wartością stałą dla roztworów 3—30%-wych i wynosi $[\alpha]_D^{20} = 8{\cdot}50$ i t. d. W innych natomiast przypadkach wartość $[\alpha]$ zależną jest w wysokim stopniu od koncentracyi. Dla kamfory np., rozpuszczonej w kwasie octowym, otrzymano:

---

[1]) Oudemans Pogg. Ann. **148**, 337, Ann. **166**, 65. Hesse Ann. **176**, 89, 189.

p	$[\alpha]_D^{20}$
65·25	50·801°
39·71	47·181°
15·88	44·021°

podobnie w benzolu:

63·13	49·236°
49·64	46·966°
24·32	42·948°

Z wzrostem więc koncentracyi skręcanie właściwe również wzrasta. Nie wszystkie jednak ciała zachowują się pod tym względem jak kamfora. Niektóre, jak np. nikotyna, w wodnych roztworach wykazują w pewnej koncentracyi minimum siły skręcania, co uwidacznia następujące zestawienie:

% nikotyny	$[\alpha]_D^{20}$	% nikotyny	$[\alpha]_D^{20}$
15·592	— 77·59	5·700	— 76·96
11·206	77·01	3·016	77·25
10·258	76·89	2·042	77·32
8·307	76·84	1·061	77·66

W innych znów przypadkach zauważono nawet zmianę kierunku skręcania płaszczyzny polaryzacyi. Do ciał tego rodzaju należy np. kwas jabłkowy:

% kwasu	$[\alpha]_D^{20}$	% kwasu	$[\alpha]_D^{20}$
29·88	+ 3·34	63·34	— 0·09
40·01	+ 2·31	64·74	— 0·04
50·13	+ 1·38	70·31	— 0·34
53·53	+ 1·00	70·94	— 0·63
62·47	+ 0·17	83·35	— 1·58
		91·68	— 2·30

Co się tyczy wpływu rozpuszczalnika na skręcanie właściwe, to jest on niezmiernie wielki, dowodem czego mogą być następujące przykłady. $[\alpha]_D$ estru n-propylowego kwasu dwuacetylowinnego wynosi:

w siarczku węglowym	. . . .	+ 36·7
» alkoholu metylowym	. . . .	+ 12·1
» acetonie	. . . .	+ 10·4
» alkoholu etylowym	. . . . .	+ 9·6
» bromku etylenu	. . . . . .	+ 8·6
» chlorku etylidenu	. . . . .	+ 6·4
» ligroinie	. . . .	+ 6·2
» chlorku metylenu	. . . . .	+ 5·7
» » etylenu	. . . . . .	+ 5·3
» jodku metylu	. . . . . .	+ 4·7
» czworochlorku metanu	. . .	+ 3·8
» toluolu	. . . .	+ 3·4

Wpływ wreszcie temperatury na wartość $[\alpha]$ może być, jak już zaznaczono, dość znaczny. Roztwory 40%-we kwasu winnego w wodzie dały w różnych temperaturach następujące wartości:

0^0	$[\alpha]_D = +$ 5·53	80^0	$[\alpha]_D =$ 14·27
30^0	9·62	90^0	15·91
50^0	12·27	100^0	17·66
70^0	13·38		

Pomimo zauważonej zmienności wartości $[\alpha]$, obliczonej na zasadzie pomiarów kąta α roztworów ciał czynnych, można, jak to wykazał po raz pierwszy Biot[1]), oznaczyć skręcanie właściwe na zasadzie pomiarów nad roztworami, posługując się metodą, której istotę podać możemy tylko w krótkim zarysie.

Zależność $[\alpha]$ od koncentracyi rozpuszczalnika wyrażamy w znany sposób graficzny. Przyrost lub zmniejszanie się skręcania właściwego przedstawia się w wielu przypadkach zapomocą linii prostej i może być skutkiem tego wyrażone przez równanie:

$$[\alpha] = A + Bq$$

[1]) Ann. chim. phys. [3], **10**, 385 (1844). **28**, 215 (1850). **36**, 257 (1852). **59**, 219 (1860).

gdzie q oznacza procentowość rozpuszczalnika, a A i B stałe, które można obliczyć z eksperymentów. W innych razach otrzymuje się krzywe, które są najczęściej częściami parabol lub hyperbol, wtedy zależność $[\alpha]$ od q można wyrazić zapomocą następujących równań:

$$[\alpha] = A + Bq + Cq^2 \quad \text{albo} \quad [\alpha] = A + \frac{Bq}{C + q}$$

albo równań z większą jeszcze ilością stałych. We wzorach tych A oznacza skręcanie właściwe czystego (nierozcieńczonego) ciała optycznie czynnego, a wartości B pierwszego równania, i B i C drugiego, powiększanie lub zmniejszanie się A pod wpływem 1% nieczynnego rozpuszczalnika. Jeżeli w powyższych równaniach $q = 0$, wtedy $[\alpha] = A$; gdy $q = 100$, wtedy wartość $[\alpha]$ odpowiada skręcaniu właściwemu w nieskończenie wielkiem rozcieńczeniu, czyli α będzie wtedy $= 0$. Do tego samego wyniku dojdziemy, jeżeli w równaniach powyższych zamiast $[\alpha]$ wstawimy wyżej podane znaczenie skręcania właściwego w zależności od α, l, d i p:

$$[\alpha] = \frac{\alpha \, . \, 100}{l d p} = \frac{\alpha \times 100}{l \, . \, d (100 - q)} = A + Bq$$

$$\text{czyli} \quad \alpha = l \, . \, d \, . \left[A + \left(B - \frac{A}{100} \right) q - \frac{B}{100} q^2 \right].$$

Jeżeli w tem równaniu $q = 100$, wtedy $\alpha = 0$. Jeżeli natomiast $q = 0$, wtedy $\alpha = l d A$ i $A = \frac{\alpha}{l d}$, a ponieważ $\frac{\alpha}{l d} = [\alpha]$, więc $[\alpha] = A$.

Operując z płynnem ciałem optycznie czynnem, rozpuszczalnem we wszystkich stosunkach w rozuszczalniku optycznie biernym, można, przez oznaczenie wielkiego szeregu wartości $[\alpha]$ począwszy od koncentracyi niewiele różniącej się od $q = 0$, a kończąc na blizkich $q = 100$, wykreślić bardzo dokładnie krzywą, przedstawiającą za-

leżność zmienności $[\alpha]$ od koncentracyi. Obliczenie szeregu stałych A da wartość tem więcej zbliżoną do prawdziwego skręcania właściwego, im więcej pomiarów wogóle dokonano, szczególniej nad więcej stężonymi roztworami.

Inaczej rzecz się przedstawia w przypadku ciał stałych, dla których nie jesteśmy w stanie oznaczyć bezpośrednio skręcania właściwego. Krzywa, którą w tym przypadku otrzymamy, może służyć do interpolacyi wartości $[\alpha]$ tylko w zakresie badanych roztworów. Pomimo to ekstrapolacya wartości $[\alpha]$ (prawdziwego skręcania właściwego w stanie homogenicznym) będzie dopuszczalną wtedy, gdy zależność poszczególnych wartości $[\alpha]$ od koncentracyi przedstawić można zapomocą równania $[\alpha] = A + Bq$, to jest, jeżeli »krzywa« jest linią prostą. Jeżeli natomiast mamy do czynienia z rzeczywistą krzywą, w takim razie ekstrapolacya skręcania właściwego da wynik tem mniej pewny, im mniejsza była koncentracya badanych roztworów.

Następujące przykłady dadzą pojęcie o mierze dokładności rezultatów, otrzymanych sposobem Biota.

Lewoskrętny olejek terpentynowy (francuski) z p. w. 160—162°. Pomiary nad czystem ciałem dały średnio dla $[\alpha]_D^{20°} = -37{\cdot}01$.

Roztwory w alkoholu, którego ciężar właściwy:

$$d_4^{20} = 0{\cdot}7957.$$

	Olejek terpentynowy p	alkohol q	d_4^{20}	α dla $l = 2{\cdot}1979\,dm$	$[\alpha]_D^{20}$
1)	90·05	9·95	0·8556	—62·72°	—37·04°
2)	69·94	30·06	0·8392	—48·05	—37·25
3)	49·97	50·03	0·8254	—34·04	—37·55
4)	29·97	70·03	0·8127	—20·29	—37·90
5)	10·01	89·99	0·8013	— 6·78	—38·49

Roztwory w benzolu, którego ciężar właściwy:

$$d_4^{20} = 0{\cdot}8803.$$

1)	89·92	10·08	0·8634	—63·47°	—37·19°
2)	77·93	22·07	0·8644	—55·50	—37·49
3)	65·06	34·94	0·8656	—46·79	—37·80
4)	51·05	48·95	0·8677	—37·18	—38·18
5)	36·90	63·10	0·8705	—27·20	—38·52
6)	22·06	77·94	0·8738	—17·21	—39·03
7)	9·98	90·02	0·8771	— 7·59	—39·45

Roztwory w kwasie octowym, $d_4^{20} = 1·0502$:

1)	90·16	9·84	0·8757	—64·46°	—37·15°
2)	78·07	21·93	0·8917	—57·23	—37·41
3)	64·86	35·14	0·9116	—49·24	—37·89
4)	50·97	49·03	0·9353	—40·27	—38·43
5)	22·96	77·04	0·9918	—19·86	—39·67
6)	9·84	90·16	1·0233	— 8·90	—40·22

Widzimy, że we wszystkich trzech przypadkach wartości [α] wzrastają wraz z wzrostem q. Przedstawiając graficznie zależności [α] od q, otrzymamy trzy linie dość zbliżone do linij prostych, z których linia roztworów kwasu octowego podnosi się najwięcej, a linia alkoholowych najmniej. Pomimo, że wygląd tych linij zbliżony jest, jak zaznaczono, do wyglądu linij prostych, wzór najprostszy interpolacyjny $[\alpha] = A + Bq$ nie może być zastosowany. Jeżeli bowiem obliczymy na zasadzie tego wzoru wartości A, to otrzymamy liczby, które różnić się będą bardzo od skręcania właściwego [α] bezpośrednio oznaczonego, jak to ilustruje następujące zestawienie:

z roztworów alkoholowych	otrzymana wartość A	różnica w porównaniu z 37·01	stop. ekstrapolacyi
1-go i 2-go	36·93	— 0·08	10%
2-go i 3-go	36·79	— 0·22	30 »
3-go i 4-go	36·66	— 0·35	50 »
4-go i 5-go	35·87	— 1·14	70 »

Stosując natomiast równanie $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$ i obliczając jego stałe z wartości q najmniejszej, średniej

i największej, otrzymamy dla A wartość zgodną z $[\alpha]$ bezpośrednio oznaczoną, przyczem wzór odpowiada z dostateczną zgodnością całej krzywej od $q = 10$ do $q = 90$.

Dla mieszanin alkoholowych otrzymany wzór brzmi (otrzymany z roztworów 1, 3 i 5):

$$[\alpha]_D = 36{\cdot}97 + 0{\cdot}004816\, q + 0{\cdot}0001331\, q^2.$$

Dla mieszanin benzolowych (z roztworów 1, 4 i 7):

$$[\alpha]_D = 36{\cdot}97 + 0{\cdot}021531\, q + 0{\cdot}0000667\, q^2.$$

Dla mieszanin octowych (z roztworów 1, 4 i 6):

$$[\alpha]_D = 36{\cdot}89 + 0{\cdot}024553\, q + 0{\cdot}0001369\, q^2.$$

Obliczone według tych wzorów interpolacyjnych wartości dla skręcania właściwego czystego olejku terpentynowego, jak również jego roztworów, zgadzają się rzeczywiście bardzo dobrze z bezpośrednio obserwowanemi.

Przyczyny zauważonych zmienności skręcania właściwego mogą być różne: elektrolityczna dyssocyacya, wytwarzanie się cząsteczek wyższego rzędu przez assocyacyę, wytwarzanie wodzianów, hydroliza i t. p.

Najlepiej zbadano wpływ elektrolitycznej dyssocyacyi na skręcanie właściwe, okazało się mianowicie, że jon optycznie bierny nie ma zupełnie wpływu na wartość $[\alpha]$. Dla otrzymania wartości, które można porównywać bezpośrednio, wprowadzimy pojęcie skręcania cząsteczkowego $[M] = \frac{M \times [\alpha]}{100}$, gdzie M oznacza masę cząsteczkową ciała badanego. Studyum różnych soli kwasów optycznie czynnych, jak również optycznie czynnych zasad, w rozcieńczonych wodnych roztworach, prowadzące do wyżej przytoczonego wyniku, potwierdza najzupełniej przewidywania elektrolitycznej teoryi dyssocyacyi. Z poniżej podanej tabelki[1]) wynika w istocie, że skręcanie molekularne różnych soli zasad optycznie czynnych jest jednakowe, t. j.

[1]) Hädrich. Z. f. phys. Ch. **12**, 476.

niezależne od natury kwasu, albowiem w rozcieńczonych wodnych roztworach każda sól jest ilościowo zdyssocyowana na optycznie czynny katjon i bierny anjon, przyczem katjon jest ten sam we wszystkich roztworach.

v objętość w litr. cząsteczkowa zawierająca 1 gr. cząsteczkę	Konchinina			Morfina		
	chloro-wodorek	azotan	siarczan	chloro-wodorek	azotan	siarczan
10	—	—	—	—359°	—361°	—357°
20	+703	+703	+702	364	364	364
30	712	710	710	365	365	365
40	717	717	717	371	368	368
60	719	723	719	370	370	365
80	726	726	726	374	369	374
120	723	723	723	—	—	—
160	726	726	726	—	—	—

Podobnie rzecz się ma w przypadku soli kwasów optycznie czynnych, jak poucza następujące zestawienie, odnoszące się do 5% roztworów:

	kw. jabłkowy	$[M]_D$	kw. winny	$[M]_D$
sole kwaśne	litowa . .	—11·9	litowa . .	+42·8
	sodowa .	10·5	sodowa .	41·2
	potasowa .	10·2	potasowa .	42·5
	amonowa .	10·1	amonowa .	42 8
sole obojętne	litowa . .	—17·7	litowa . . .	58·1
	sodowa .	16·0	sodowa . .	59·9
	potasowa .	14·8	potasowa . .	64·4
	amonowa .	14·1	amonowa . .	63·0

Niezupełna stałość wartości [M] tłumaczy się w tym razie niezupełną dyssocyacyą, skutkiem zbyt wielkich stężeń. Z pomiędzy przytoczonych wartości, najwyższe najwięcej zbliżać się będą do wartości, odpowiadającej całkowitej dyssocyacyi elektrolitycznej. Ponieważ sole obojętne rozkładają się w zupełności na jony, więc biorąc najwyższą wartość [M] z pomiędzy przytoczonych soli, mianowicie

dla soli potasowej, dojdziemy do wniosku, że molekularne skręcanie dwuwartościowego jonu:

$$\overline{\mathrm{C}}\mathrm{OO} - \mathrm{CH\,.\,OH\,.\,CH\,.\,OH\,.\,CO}\overline{\mathrm{O}}$$

wynosi 64·4°, podczas gdy skręcanie cząsteczkowe jonu $\overline{\mathrm{C}}\mathrm{OO} - \mathrm{CH\,.\,OH\,.\,CH\,.\,OH\,.\,COOH}$ (na zasadzie zachowania się soli kwaśnych) wynosi tylko 42·8. Tem się też tłumaczy, dlaczego stężone roztwory kwasu winnego skręcają płaszczyznę polaryzowanego światła stosunkowo słabiej, niż rozcieńczone.

Badanie elektrolitów pod względem ich optycznej czynności w zależności od stężenia roztworów przedstawia wogóle wiele stron ciekawych. Na otrzymane rezultaty możemy tutaj jednak tylko wskazać, odsyłając do prac źródłowych [1]), podobnie jak na próby tłumaczenia zmienności skręcania w zależności od koncentracyi roztworów od czynników, odmiennych od elektrolitycznej dyssocyacyi.

Obok powyżej omówionego zjawiska naturalnego skręcania płaszczyzny polaryzowanego światła poznano jeszcze zjawisko, na które wskazał był już Faraday w r. 1846, skręcania płaszczyzny polaryzowanego światła przez płyny, pod wpływem pola magnetycznego. Własność ta oczywiście nie jest ściśle konstytucyjną, jak naturalne skręcanie płaszczyzny polaryzowanego światła, lecz daje się wyzyskać w celach badań konstytucyjnych w sposób podobny, jak np. refrakcya światła. Sprawą tą zajęty jest już od dłuższego czasu Perkin [2]). Za miarę magnetycznego skręcania płaszczyzny polaryzowanego światła uważa Perkin kąt

---

[1]) Landolt. Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen etc. 2-gie wydanie, Brunswig 1898.

Van t'Hoff. Die Lagerung der Atome im Raume. 2-gie wydanie, Brunswig 1894.

[2]) Ber. **15**, 1363 i liczne późniejsze rozprawy, np. Z. f. phys. Chemie **21**, 578.

skręcania, spowodowany w polu magnetycznem o pewnej sile, podzielony przez gęstość ciała badanego i kąt skręcania, spowodowany przez czystą wodę w tych samych warunkach. Wartość tę nazwał wspomniany autor magnetycznem skręcaniem właściwem, a iloczyn przez masę cząsteczkową, podzielony przez masę cząsteczkową wody, magnetycznem skręcaniem cząsteczkowem.

Zależność tej wartości od składu i budowy ciał jest mniejwięcej taka sama, jak cząsteczkowej refrakcyi. Przez porównanie wartości rotacyi cząsteczkowej szeregów ciał, można oznaczyć rotacye atomowe, których wartość zależną jest od sposobu wiązania się danego atomu z innemi.

Oprócz autora tej metody, rzadko ją stosowano do oznaczenia konstytucyi cząsteczkowej, tem bardziej, że wymaga dość skomplikowanej aparatury i bardzo ścisłych pomiarów.

Zależność barwy od budowy ciał.

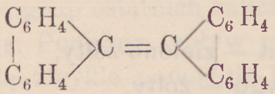
Zależność barwy od budowy ciał[1]), mająca tak doniosłe znaczenie utylitarne, w zagadnieniach o budowie ciał ma jednak, przy dzisiejszym stanie wiedzy, doniosłość tylko podrzędną, gdyż w osądzaniu budowy ma najczęściej tylko charakter jakościowy.

Nie może dziś ulegać wątpliwości, że barwa ciał organicznych, t. j. zdolność ich do selekcyjnego zachowania się względem promieni o różnej długości fali, względnie różnej częstości »drgań«, polegająca na absorbowaniu jednych, a przepuszczaniu lub odbijaniu innych, zależy, w języku teoryi atomistycznej, od sposobu ugrupowania pewnych atomów wewnątrz cząsteczki ciała złożonego. Grupy takie, noszące nazwę grup chromoforowych są bez wyjątku grupami nienasyconemi, i ta okoliczność posłuży może w przyszłości do wykrycia ostatniej przyczyny barwności

[1]) Armstrong. Proc. Chem. Soc. 4, 27 (1888). 8, 101, 103, 143, 189, 194 (1892). 9, 52, 55, 63, 206 (1893). 12, 42 (1896). Nietzki. Organische Farbstoffe.

niektórych ciał. Grup chromoforowych znamy obecnie cały szereg; do nich należą w pierwszym rzędzie grupa karbonilowa C = O, azowa — N:N —, azynowa (patrz niżej), chinonowa, układ chinoidowy i t. d. Przypuszczenie dawniejsze, że do powstania związku barwnego organicznego potrzebny jest w związku obok węgla i wodoru jeszcze inny pierwiastek, okazało się błędne, poznano bowiem węglowodór, co do którego nie może już być najmniejszej wątpliwości, że zabarwienie jego czerwone jest własnością mu przyrodzoną, a nie jest spowodowaną przez zanieczyszczenie.

Węglowodorem tym jest badany przez Graebego i v. Mantza[1]), jak również Graebego i Stindta[2]) dwubifenileneten:



Obecność grupy chromoforowej nie zawsze jednak wystarcza do wytwarzania ciała w zwykłem znaczeniu zabarwionego, potrzebne jest jeszcze pewne specyficzne podłoże. Związki np. zawierające grupę karbonilową albo azową szeregu tłuszczowego najczęściej są bezbarwne (dwuacetyl $CH_3 . CO . CO . CH_3$ jest zabarwiony na żółto), natomiast związki aromatyczne i wogóle cyklowe pod wpływem wspomnianych grup chromoforowych otrzymują zabarwienie żółte lub żółto-pomarańczowe i pomarańczowe. Najczęściej więc badając ciało barwne, możemy się domyślać, że mamy do czynienia z pochodną układów cyklowych.

Grupa chromoforowa, albo raczej układ chromoforowy, powoduje tylko zabarwienie żółte lub pomarańczowe, do wytworzenia barw innych potrzebne są jeszcze grupy, które same przez się nie mogą spowodować selekcyjnego

---

[1]) Ann. 290, 238 (1896).

[2]) Ann. 291, 1 (1896).

zachowania się ciała względem promieni świetlnych, lecz które ze względów praktycznych to jeszcze wielkie mają znaczenie, że mogą przemienić ciała barwne w prawdziwe barwiki, nadające się do celów technicznych. Wpływ owych grup na zmianę zabarwienia ciała, zawierającego układ chromoforowy tłumaczy Schütze[1]) w sposób następujący.

Biała barwa, którego wrażenie otrzymuje oko przy szybkiem następstwie barw widma, powstaje zapewne w ten sposób, że każdej barwie odpowiada inna dopełniająca tamtą do barwy białej. Jeżeli więc ciało barwne absorbuje pewne fale świetlne, to nie może ono już robić wrażenia ciała białego, albowiem jeden ze składników kilku par barw dopełniających uległ zniszczeniu. Ciało posiadać będzie barwę dopełniającą. Barwy owe dopełniające są następujące:

fiolet — zielono-zółty,
indygo — żółty,
błękitny — pomarańczowy,
błękitno-zielony — czerwony,
zielony — purpurowy.

Jeżeli wyobrazimy sobie więc, że pewne ciało absorbuje fioletowe promienie, t. j., że w widmie ciągłym roztwór tego ciała powoduje smugę absorpcyjną w fioletowej części widma, to ciało to posiadać będzie zabarwienie zielono-żółte, jeżeli smuga znajduje się w błękitnej części widma, ciało będzie miało zabarwienie pomarańczowe, w zielonej — purpurowe, w żółtej — indygowe, w czerwonej — błękitno-zielone i t. d. Chcąc postawić wpływ wspomnianych grup na zabarwienie związków, zawierających układy chromoforowe, w związku z zmianą zabarwienia Schütze przypuszcza, że rola ich ogranicza się wyłącznie do przesuwania owych smug absorpcyjnych w jednym lub drugim kierunku widma. Stopień tego przesunięcia zależy od masy grupy wprowadzonej, a kierunek od natury chemicznej

---

[1]) Z. f. phys. Chemie 9, 109 (1892).

grupy. Ciała, zawierające tylko układy chromoforowe, są, jak już zaznaczyliśmy, tylko słabo zabarwione na żółto, lub pomarańczowo, powodują one absorpcyę promieni o falach krótkich, t. j. fioletowe i ultrafioletowe, a jeżeli teraz wprowadzimy do takiego ciała grupę hydroksylową, metylową, oksymetylową, karboksylową, fenilową lub atomy chlorowców, to smuga znajdująca się uprzednio w niewidzialnej części widma, w ultrafiolecie, albo w fiolecie, ulega przesunięciu ku czerwonej części widma, przez co powoduje się ściemnienie odcienia, a grupy wspomniane otrzymały skutkiem tego nazwę grup bathochromowych w odróżnieniu od hypsochromowych, które mając zdolność do przesuwania smugi z części mniej załamanych widma do więcej załamanych, powodują rozjaśnienie odcienia. Do grup ostatnich zalicza Schütze grupę aminową i nitrową. Podobny wpływ ma też addycya wodoru, która zresztą zwykle powoduje też zmianę układu chromoforowego [1]).

Podobne proste stosunki, o jakich powyżej mówiliśmy, nie zawsze jednak zachodzą w rzeczywistości, albowiem ciała barwne zazwyczaj powodują w widmie ciągłem dwie lub kilka smug, których działanie na barwę związku się kombinuje.

Przytoczymy tu za Schützem kilka przykładów wpływu grup bathochromowych na odcień ciała szeregu azowego. W tabelce niniejszej mamy zestawienie odcieni barwików azowych, rozpuszczonych w kwasie siarkowym pochodnych aniliny, toluidyny, ksylidyny i kumidyny:

	anilina	toluidyna
β-naftolosulfonowy kw. S	pomarańcz.	fuksynowo-czerw.
» » R	wiśniowy	ciemno-wiśniowy

---

[1]) Pogląd Schütza na grupy chromoforowe (l. c. 117), który tutaj pominiemy, wydaje się mało uzasadnionym.

	anilina	ksylidyna
β-naftolosulfonowy kw. B	pomarańczowy	wiśniowy
» » S	»	»

	anilina	kumidyna
β-naftolosulfonowy kw. S	pomarańczowy	wiśniowy

Z zestawienia powyższego wynika niewątpliwie, że grupa metylowa zawsze powoduje ściemnienie odcienia. Silniejszy wpływ ma wprowadzenie na miejsce dwu wodorów układu benzolowego łańcucha czterometynowego — CH:CH — CH:CH —, t. j., jeżeli w azowych barwikach układ benzolowy podstawimy przez naftalinowy, np.:

	anilina	naftylamin
fenol	żółto-brunatny	fioletowy
rezorcyna	brunatno-żółty	karmoazynowy
α-naftol	fioletowy	błękitny
β-naftol	fuksynowo-czerwony	błękitno-fioletowy

Do podobnego rezultatu prowadzi porównanie barwików azowych, pochodnych kw. sulfanilowego i naftionowego:

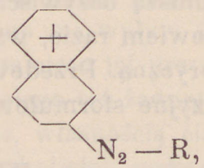
	kw. sulfanilowy	kw. naftionowy
rezorcyna	żółty	żółto-czerwony
dwufenilamin	fioletowy	błękitno-fioletowy
α-naftol	fuksynowo-czerwony	błękitny
β-naftol	»	fioletowy

Z tych i podobnych przykładów wyciągnięto wniosek, że grupy bathochromowe i hypsochromowe wywierają tem większy wpływ na zmianę odcienia barwika, im większą jest ich masa cząsteczkowa, reguła, którą zresztą dawniej już odkrył Nietzki, porównywując odcienia różnych barwików azowych, trójfenilometanowych i ftaleinowych i która nie jest też wolną od wyjątków. Wpływ masy wstępującego atomu na odcień zabarwionego związku, względnie na położenie smugi absorpcyjnej, uwidacznia się szczególnie przy porównaniu różnych chlorowcowych

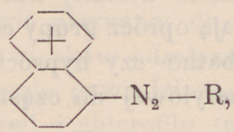
pochodnych. Ciekawym przykładem tego rodzaju są pochodne fluoresceiny i izatyny. Ostatnia w wodnym roztworze powoduje smugę na linii k_β, smuga ta w przypadku chloroizotyny i bromoizotyny przesuwa się coraz więcej w kierunku czerwonej części widma [1]).

Najciekawszym wynikiem często już wspominanej pracy Schütza, jest badanie wpływu stosunkowego położenia grupy batho- albo hypsochromowej względem grupy chromoforowej na odcień barwika. Jeżeli bowiem rola tych grup jest w istocie taką, jaką jej przypisuje autor, to można się spodziewać, że wpływ rzeczony będzie tem silniejszy, im bliżej się znajdują grupy chromoforowa i np. bathochromowa. Porównanie niektórych barwików dało potwierdzenie tego przypuszczenia.

Pochodne azowe β-naftylaminu, zbudowane według ogólnego schematu:



zawierają układ czterometynowy (oznaczony ┼) w oddaleniu większem od grupy azowej, niż pochodne α-naftylaminu, ogólnego wzoru:



i dlatego wszystkie pochodne zasady α mają odcienia ciemniejsze, niż pochodne zasady β, np.:

	β-naftylamin	α-naftylamin
α-naftol	fioletowy	błękitny
β-naftol	fuksynowo-czerwony	błękitno-fioletowy

[1]) Korczyński i Marchlewski. Rozprawy Akad. Umiejętności. Serya III, Tom II, Dział A, 151 (1902).

	β-naftylamin	α-naftylamin
α-naftolosulfonowy N.W	fioletowy	błękitny
β-naftolosulfonowy S	fuksynowo-czerw.	fiotetowy

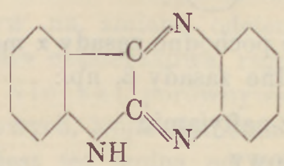
Podobnie rzecz się ma z wpływem grup metylowych. ułożonych w różnych miejscach cząsteczki, np.:

kwas	p-toluidyna	o-toluidyna
α-naftolosulfonowy S	pomarańczowy	czerw.-fuksynowy

Wyniki powyższe, aczkolwiek bardzo interesujące, do badania budowy związków barwnych oczywiście służyć jeszcze nie mogą, ale otrzymane rezultaty zdają się uzasadniać nadzieje, że nagromadzenie większego materyału doświadczalnego i wszechstronne zanalizowanie go, może doprowadzić do wniosków bardzo wartościowych.

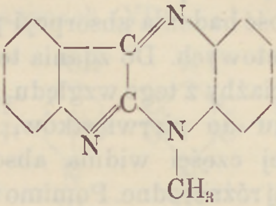
Z pod reguł powyżej przytoczonych mamy cały szereg wyjątków, które muszą oczywiście znaleźć uzasadnienie, w przeciwnym bowiem razie, wartość tych reguł stanie się zupełnie iluzoryczną. Przedewszystkiem starać się należy o więcej precyzyjne sformułowanie brzmienia tych reguł.

Oświadczenie, że grupa np. alkilowa (metylowa) powoduje ściemnienie odcienia, względnie przesunięcie smugi absorpcyjnej z części więcej załamanej widma ku mniej załamanej, nie będzie miało wielkiej wartości w odniesieniu do ciał, które zawierają oprócz grupy chromoforowej, jakąś inną jeszcze grupę batho- czy hypsochromową. Wprowadzenie np. grupy metylowej do cząsteczki indofenazynu:



może się odbywać w kilku różnych miejscach i kiedy substytucya wodorów pierścieni benzolowych i imidowego nie ma, albo posiada tylko bardzo minimalny wpływ na

odcień wytworzonych pochodnych, przyczepienie grupy metylowej do jednego z azotów azynowych, prowadzące do ciała:



powoduje bardzo głęboką zmianę w odcieniu. Podobny wynik otrzymalibyśmy też zapewne, gdybyśmy porównali ciało pochodne parafuksyny, w którem sześć wodorów rdzeniowych podstawiono przez grupy metylowe, z fioletem krystalicznym, izomerycznym z poprzednim, w którym sześć grup metylowych podstawia sześć wodorów grup aminowych. A więc nietylko masa cząsteczkowa wprowadzonych nowych grup ma wpływ na zmianę odcienia, ale przedewszystkiem miejsce jej przyczepienia, t. j. czynnik konstytucyjny. Nie ulega też żadnej wątpliwości, że barwa jest, wogóle mówiąc, własnością ciał w wysokim stopniu konstytucyjną [1]) i aczkolwiek wskazówek do kontroli wzorów, postawionych drogą chemicznych badań, studya widmowe dać nam jeszcze nie mogą, to w każdym razie dać one nam mogą ważne wskazówki co do przynależności ciał o budowie nieznanej do tej samej grupy ciał lub do szeregów związków odmiennych. Najwięcej interesujące potwierdzenie powiedzianego daje nam historya badań barwika krwi i chlorofilu (patrz rozdział ostatni). Porównanie widm, w danym razie wprawdzie nader charakterystycznych i skomplikowanych, filoporfiryny i hematoporfiryny nasunęło przekonanie, że ciała te muszą być chemicznie spokrewnione, a wniosek ten został w istocie potwierdzony przez odbudowę obu do ciał identycznych.

[1]) Przypominamy, że pierwiastki analogiczne powodują analogiczne widma emisyjne.

W przeważnej ilości przypadków badanie widm roztworów barwików odbywa się w mniej załamanej części widma. Hartley[1]) z swymi uczniami zwrócił uwagę na szczególną doniosłość badania absorpcyi promieni silniej załamanych, ultrafioletowych. Do zdania tego trudno się nam przyłączyć, już chociażby z tego względu, że związki barwne, w przeciwstawieniu do pierwiastków, powodują naogół w mniej załamanej części widma absorpcye charakterystyczniejsze i więcej różnorodne. Pomimo to poznanie widma ultrafioletowego uważamy w każdym przypadku za rzecz koniecznie pożądaną, gdyż tylko całokształt absorpcyi może nas w przyszłości doprowadzić do celu upragnionego w zakresie tego rodzaju badań, wykrycia ścisłej zależności pomiędzy układem atomów w cząsteczce, a absorpcyą pewnych promieni świetlnych.

Badania Hartleya, a szczególniej także Springa[2]) spowodować jednak muszą zmianę poglądów na rolę t. zw. grup chromoforowych. Badacze ci wykazali, że cały szereg ciał t. zw. bezbarwnych może jednak powodować absorpcyę promieni pozafioletowych, że więc selekcyjne działanie na promienie świetlne niekoniecznie uwarunkowane jest obecnością grup chromoforowych. Rola więc ostatnich sprowadza się jedynie do powodowania przez związek absorpcyi takich promieni, które dla oka są uchwytne, a więc rolę znacznie szczuplejszą, niż przypisywano im dawniej.

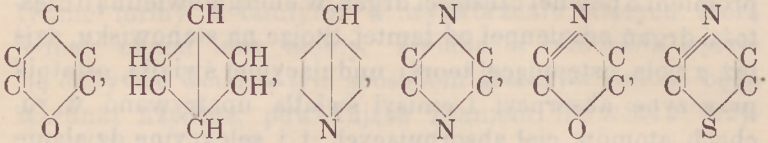
W pewnym związku z barwą jest fluorescencya ciał. Udało się wykazać, że pomiędzy tą własnością ciał a ich budową istnieje podobny związek, jak pomiędzy ostatnią i barwą. Podobnie jak ostatnią powodują grupy chromoforowe, fluorescencyę wywołują fluoroforowe[3]). Fluorofo-

[1]) Soc. **1900**, 318, 846.

[2]) Arch. des Sciences physiques et naturelles (4), **2**, 5 (1896).

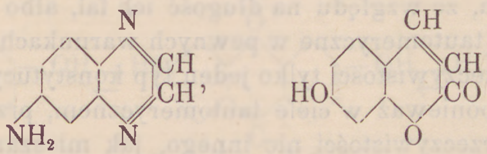
[3]) R. Meyer. Z. f. phys. Chemie **24**, 468 (1897).

rami są najczęściej sześcioczłonowe heterocyklowe układy, jak pyronowy (I), w grupie fluoresceiny i ksantenu, układ pierścieniowy w antracenie (II), akrydynie (III), azynach (IV), oksazynach (V) i tiazynach (VI):



I II III IV V VI

Obecność fluoroforów nie wystarcza jeszcze do powodowania fluorescencyi, konieczne jest sąsiedztwo z obu stron układów benzolowych. Substytucya wodorów w ostatnich powoduje zmianę fluorescencyi, najczęściej znaczne zmniejszenie jej intenzywności, względnie całkowite jej zniweczenie. Miejsce substytucyi nie jest przytem bez znaczenia, podobnie jak natura substytuentu i wreszcie natura rozpuszczalnika. Reguły powyższe, bardzo zresztą ogólnikowe, nie są bez wyjątków. Meyer[1]) zwrócił sam uwagę na tę okoliczność, że umieszczenie fluoroforów pośród układów benzolowych nie jest zawsze warunkiem fluorescencyi, istnieją bowiem dwa fluoryzujące ciała, których konstytucya określonym powyżej warunkom nie czyni zadość, mianowicie 3-aminochinoksalin i umbeliferon:



Jeszcze mniej zgodną z regułą jest okoliczność, że ciała macierzyste tych ciał, chinoksalin i kumaryn nie fluoryzują, jak można się było spodziewać, silniej, niż powyższe ich pochodne, ale wogóle nie fluoryzują wcale.

Co się tyczy przyczyny fluorescencyi, to jest ona cał-

[1]) Ber. 31, 510 (1898).

kiem inna, jak barwy. Podczas gdy ostatnia powoduje się przez absorpcyę energii pewnych promieni świetlnych i przemianę tej energii w cieplną, fluorescencya polega na przeobrażeniu, pod wpływem ciała fluoryzującego, energii promieni o pewnej częstości drgań, w energię świetlną o częstości drgań odmiennej od tamtej. Stojąc na stanowisku, dziś już z pola ustępującej teoryi undulacyjnej światła, ostatnią przyczynę absorpcyi i emisyi światła upatrywano w ruchach atomów ciał absorbujących, t. j. selekcyjne działanie ciał w tym względzie uwarunkowane było nietylko naturą atomów, ale i naturą ich ruchów, któremi rządzić mogą ogólne stosunki równowagi danej cząsteczki złożonej. Zgodnie z takim poglądem, układ atomów w ciele fluoryzującem, odpowiadający stadyum absorpcyi promieni padającego nań światła, nie może być identyczny z układem powodującym stadyum drugie, emisyę światła o długości fali innej, czyli innemi słowy, fluorescencyą odznaczać się mogą tylko takie ciała, które zdolne są pod wpływem nawet najbłachszych czynników zmieniać swoją budowę, t. j. tak zwane ciała tautomeryczne. Pogląd ten wypowiedział I. Th. Hewitt[1]), a na poparcie jego mamy rzeczywiście sporo przykładów. Niewszystkie wprawdzie ciała tautomeryczne powodują fluorescencyę, albowiem przeobrażone promienie świetlne niekoniecznie muszą działać na oko jako barwa, ze względu na długość ich fal, albo ponieważ t. zw. ciała tautomeryczne w pewnych warunkach przedstawiają w rzeczywistości tylko jeden typ konstytucyjny, albo wreszcie, ponieważ w ciele tautomerycznem, przedstawiającem w rzeczywistości nic innego, jak mieszaninę dwu ciał o różnej budowie w stanie równowagi, szybkość przemiany jednego układu w drugi jest tak mała, że tylko rzadko transformacya wspomniana energii świetlnej może mieć miejsce.

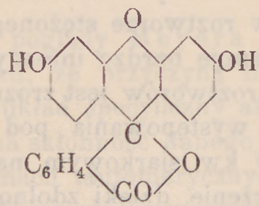
Ciała natomiast o budowie symetrycznej będą według

---

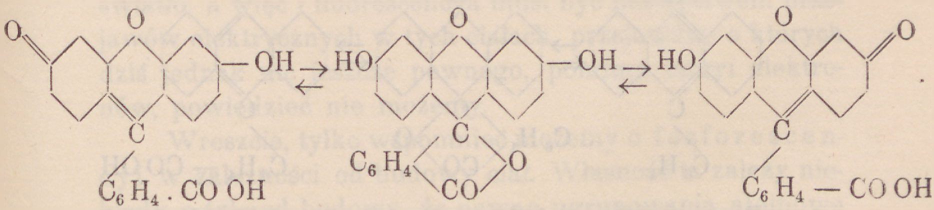
[1]) Z. f. phys. Chemie **34**, 1 (1900).

Hewitta, jeżeli mają skłonność do występowania w dwu formach tautomerycznych, zmieniać swą budowę rytmicznie, na podobieństwo zmian położenia wahadła, przechodząc poprzez układ największej trwałości w dwie identyczne formy, z tamtym, w wytworzeniu których biorą jednak udział inne atomy. Zmiana ta rytmiczna będzie się odbywać wciąż, a tym sposobem urzeczywistnione będą warunki fizyczne, powodujące zdaniem Hewitta przyczynę fluorescencyi ciał złożonych.

Szczególnie ciekawym przykładem tego rodzaju tautomeryi jest fluoresceina. Ciało to posiada w roztworach obojętnych budowę:



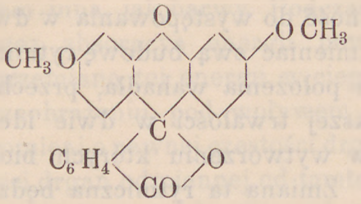
w alkalicznych zaś Hewitt przyjmuje obok powyższej, budowę oksychinoidową. Zmianie jednego układu chinoidowego w drugi, (których różnica polega, jak zaznaczyliśmy, tylko na tem, że wytwarzają je nie te same atomy), pośredniczy niejako układ powyższy:



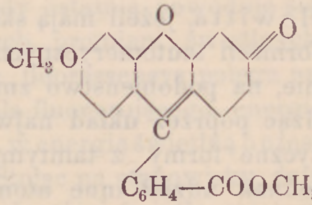
Z poglądem powyższym zgadzają się wyniki badań Nietzkiego i Schrötera, którzy przy alkilowaniu fluoresceiny otrzymali dwa etery izomeryczne[1]) budowy:

---

[1]) Ber. 28, 49 (1895).



i

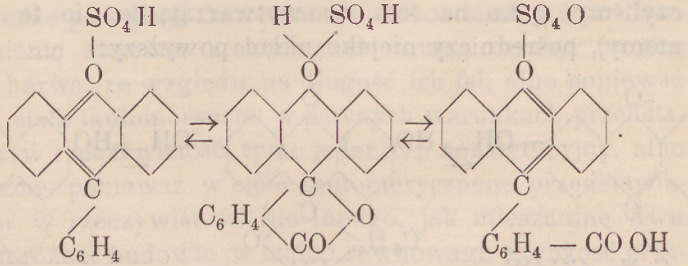


,

które, dodajmy, nie fluoryzują wcale.

Podobną podwójną symetryczną tautomeryę Hewitt przyjmuje we wszystkich ciałach fluoryzujących. O wyjątkach wspomnimy później.

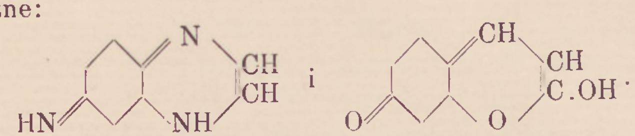
Fluoran, podstawa niejako wszystkich barwików ftaleinowych, w alkoholicznych roztworach nie fluoryzuje wcale, natomiast w roztworze stężonego kw. siarkowego fluorescencya występuje bardzo intenzywnie. Zachowanie się alkoholicznych roztworów jest zrozumiałe, wobec niemożności fluoranu występowania pod postacią odmiany tautomerycznej. W kw. siarkowym natomiast wytwarza się oksonowe połączenie, dzięki zdolności tlenu reagowania w niektórych przypadkach jako pierwiastek czterowartościowy, które może występować w dwu formach tautomerycznych:



Fenoloftaleina zaś fluorescencyi nie wykazuje wcale, gdyż zdaniem Hewitta nie wykazuje tautomeryi, przewidywanie, stwierdzone w rzeczywistości przez najnowsze badania R. Meyera[1]).

[1]) Ber. 36, 2937 (1903).

Podobnych przykładów przytacza Hewitt cały szereg, nie pomija jednak także faktów, które z poglądem powyższym niezupełnie stoją w zgodzie. Wspomniane np. powyżej umbeliferon i 3-aminochinoksalin nie mogą posiadać podwójnej symetrycznej tautomeryi, a pomimo to fluoryzują. Można w tym razie przypuścić, że przyczyna zjawiska tkwi w niezmiernie szybkich przemianach układów podanych powyżej, w następujące układy tautomeryczne:



Reasumując poglądy Meyera i Hewitta dochodzimy do wniosku, że przyczyną fluorescencyi jest po pierwsze pewien układ specyficzny atomów w cząsteczce, a po drugie, pewna skłonność danego układu do występowania w dwu formach tautomerycznych. Jeżeli skłonności tej niema, obecność układu fluorowego nie wystarcza, aby wywołać fluorescencyę.

Co do tłumaczenia przyczyny zjawiska fizycznego, to poglądy Hewitta utrzymać się zapewne nie będą mogły. Jeżeli światło jest przejawem drgań elektromagnetycznych, w takim razie działanie absorbujące ciał na światło, a więc i fluorescencya musi być następstwem przejawów elektrycznych w tych ciałach, przejawów, o których dziś jednak nic jeszcze pewnego, pomimo teoryi elektronów, powiedzieć nie możemy.

Wreszcie, tylko wspomnieć możemy o fosforescencyi w zależności od budowy ciał. Własność ta zależy niekiedy o tyle od budowy, że pewne ugrupowania atomowe w cząsteczce sprzyjają rozkładowi całej cząsteczki, w obecności wodorotlenków, na takie nowe cząsteczki, które w stanie powstawania łatwo ulegają utlenieniu, pod wpływem jednocześnie wytwarzanego tlenu czynnego.

Interesujących się tą kwestyą, odsyłamy do prac Br. Radziszewskiego[1]), zaliczanych słusznie w poczet prac klasycznych, które nietylko mają wartość wielką z punktu widzenia ściśle chemicznego, ale muszą być uwzględniane także przez fizyologa i biologa wogóle.

[1]) Ann. 203, 305 (1880).

CZĘŚĆ DRUGA.

Interesujących się tą kwestyą, odsyłamy do prac Br. Radziszewskiego[1]), zaliczanych słusznie w poczet prac klasycznych, które nietylko mają wartość wielką z punktu widzenia ściśle chemicznego, ale muszą być uwzględniane także przez fizyologa i biologa wogóle.

[1]) Ann. 203, 305 (1880).

Teorya benzolu.

Nie znamy ciała, któreby odegrało w rozwoju chemii teoretycznej i stosowanej tak wielkiej i wybitnej roli, jak benzol. Jeszcze w roku 1825 uważany za »curiosum« naukowe, przechowywany jak najdrogocenniejszy preparat w zatopionych rurkach pod kluczem, pokazywany tylko wybranym, dziś jest ważnym produktem wielkiego przemysłu chemicznego, którego roczna produkcya dochodzi do 200.000 cetnarów [1]). Technologia barwików sztucznych, o niemal wszystkich odcieniach widma słonecznego, produkcya najrozmaitszych preparatów farmaceutycznych, zastępujących dawniejsze preparaty roślinne, trwałe nabytki nowoczesnych farmakopei, oto pole popisu tego węglowodoru. Podziw, jaki benzol wzbudzać musi, rośnie jednak jeszcze więcej, gdy uprzytomnimy sobie wpływ olbrzymi, jaki wywarły teorye, poświęcone wyświetleniu jego budowy, na całokształt chemii organicznej, na teoryę struktury i stereochemii, gdy uprzytomnimy sobie okoliczność, że benzol był prototypem wielkiej liczby innych t. zw. układów pierścieniowych, odgrywających wielką rolę zarówno w chemii organizmów zwierzęcych jak i roślinnych. Zniweczyć pojęcie benzolu, wyrzec się myśli przez niego do życia powołanych, znaczyłoby wyrzec się wszystkich niemal zasadniczych wiadomości, jakie mamy o białku, o barwiku krwi, o chlorofilu, o alkaloidach, o grupie związków purynowych i t. d.

Benzol więc jest królem wśród wielkiej gromady

---

[1]) Ber. 1890, str. 1272.

związków organicznych, potężniejszą jest jednak myśl, która umożliwiła temu ciału do wzbicia się na wyżyny takie, myśl, wypowiedziana przez Kekulégo w roku 1865. W owym czasie chemia wchodziła w nową fazę rozwoju, pozbyła się teoryi typów i wkraczała na drogę, która ostatecznie doprowadziła do nowoczesnej teoryi struktury. Ciała t. zw. grupy alifatycznej były przedewszystkiem przedmiotem skrzętnych studyów, a usiłowaniom Franklanda, Wiliamsona, Kekulégo, Kolbego, Butlerowa i Dumasa zawdzięczamy powiązanie genetyczne wielu podówczas znanych ciał. W przeciwstawieniu do tak zdobytego porządku i ładu w szeregu związków tłuszczowych, w gromadzie, nielicznej wprawdzie podówczas, związków aromatycznych, panował nieład i anarchia. Pojęcia wartościowości i poglądy na strukturę nie dawały się jakoby zastosować w tym zakresie zjawisk, lecz trudności istniejące przezwyciężył wreszcie Kekulé. Ze względu na epokową doniosłość pierwszych wywodów tego uczonego, podaję w przekładzie niektóre ustępy z prac jego:

»Chcąc zdobyć sobie pojęcie o atomowej konstytucyi ciał aromatycznych, uwzględnić należy następujące fakty:

1) Wszystkie ciała aromatyczne, nawet najprostsze, zawierają stosunkowo więcej węgla, niż analogiczne związki szeregu tłuszczowego.

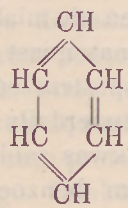
2) W szeregu aromatycznym mamy wiele ciał homologicznych, podobnie jak w szeregu alifatycznym, t. j. ciała, których różnicę w składzie można oznaczyć przez $n\,CH_2$.

3) Najprostsze związki aromatyczne zawierają najmniej sześć atomów węgla.

4) Wszystkie pochodne ciał aromatycznych posiadają podobieństwo rodzinne; wszystkie należą do grupy ciał aromatycznych. Część węgla bywa często usuwaną przy więcej energicznych przemianach, lecz główne produkty przemiany zawierają zawsze sześć atomów węgla (benzol, chinon, chloranil, fenol, kwas oksyfenowy, kw. pikrynowy etc.). Proces rozkładu ogranicza się do wytworzenia

wspomnianych ciał, chyba że ma miejsce zupełne rozłożenie ciała organicznego.

Wszystkie te fakty prowadzą do wniosku, że ciała aromatyczne zawierają tę samą grupę atomów, albo wspólny rdzeń, złożony z sześciu atomów węgla. W rdzeniu tym atomy węgla zdają się być w ściślejszym związku, inne zaś atomy węgla mogą być przyczepione do rdzenia w ten sam sposób i według tych samych praw, jak w szeregu tłuszczowym. Chcąc więc mówić o związkach aromatycznych należy przedewszystkiem omówić konstytucyę owego »rdzenia zasadniczego«. Wielką doniosłość w tej sprawie miał podówczas już znany fakt, że przez podstawienie jednego atomu wodoru w benzolu przez inny atom lub rodnik jednowartościowy, otrzymuje się zawsze tylko jedno ciało i, że gdy podstawieniu ulegną dwa atomy wodoru, ciała powstające istnieją w trzech, i tylko trzech odmianach. Pierwszy fakt tłumaczyć się będzie tylko przez taki wzór dla benzolu, w którym wszystkie atomy wodoru połączone są z węglami w jednakowy sposób. Żądaniu temu czynią zadość wzory następujące: $C_4(CH_3)_2$, $C_3(CH_2)_3$ i $(CH)_6$, w których oczywiście atomy węgla, połączone z wodorem, muszą być rozłożone równomiernie w stosunku do atomów pozostałych. Warunkowi drugiemu czyni zadość tylko wzór ostatni, t. j. tylko zapomocą tego wzoru można wytłumaczyć istnienie trzech izomerycznych dwusubstytuowanych pochodnych benzolu. W ten sposób Kekulé[1]) doszedł do słynnego wzoru »sześciokątnego« benzolu:



[1]) Bull. Soc. Chim. 3, 98 (1865). Ann. 137, 129 (1866) Lehrbuch II, 493.

Wrażenie, jakie spekulacye te wywarły w kołach chemików było wielkie i tem się też tłumaczy zaiste gorączkowa działalność eksperymentalna na polu związków aromatycznych, która wkrótce rozpoczęła się po ogłoszeniu teoryi Kekulégo, mająca potwierdzić naszkicowane przewidywania. Nikt przypuszczać nie mógł, że dzięki temu chemia związków aromatycznych prześcignie niebawem wysoko już podówczas rozwiniętą chemię związków alifatycznych i nikt nie może zaprzeczyć, że impuls, jaki eksperymentalne badanie otrzymało, da się porównać z impulsem, spowodowanym przez zasadniczą teoryę chemii nowoczesnej — teoryę atomistyczną. Badania miały na celu przedewszystkiem następujące trzy kwestye zasadnicze:

1) Czy atomy wodoru, zawarte w benzolu, są rzeczywiście równoznaczne, i wiele izomerycznych ciał powstaje przez substytucyę atomów wodoru?

2) Jak można oznaczyć konstytucyę pochodnych benzolu?

3) Jak są rozłożone wartościowości nienasycone, obecność których przewiduje wzór Kekulégo?

Rozstrzygnięcie pierwszego pytania wymagało nakładu bardzo wielkiej pracy. W chwili, gdy Kekulé wypowiedział swój pogląd na budowę benzolu, którego żądaniem było między innemi, istnienie tylko jednej odmiany jednosubstytuowanych pochodnych benzolu, znano ciało, które wręcz przeczyło takiemu twierdzeniu. Był to kwas salilowy, otrzymany przez Kolbego, przy odtlenianiu kwasu salicylowego. Związek ten nie miał być identycznym z kwasem benzoesowym, ale natomiast jego izomerem. Kekulé wątpił w prawdziwość spostrzeżeń Kolbego, a prace Beilsteina najzupełniej potwierdziły te wątpliwości. Okazało się bowiem, że t. zw. kwas salilowy jest niczem innem, jak kwasem nieczystym benzoesowym. Innym, podobnym rzekomym faktem, niestojącym w zgodzie z teoryą benzolu, było istnienie dwu izomerycznych pięciochlorobenzoli, otrzymanych przez Jungfleischa. Pięcio-

substytuowane pochodne benzolu, w przypadku jednego tylko rodzaju substytuenta, mogą oczywiście istnieć tylko w jednej odmianie, jeżeli myśl Kekulégo jest słuszną, a prace Ladenburga udowadniają w istocie, że pięciochlorobenzol istnieje tylko w jednej odmianie, izomer zaś drugi, o którym mówił Jungfleisch okazał się mieszaniną kilku różnych ciał. Chociaż wciąż wzrastający materyał eksperymentalny nie stał w sprzeczności z wypowiedzianą teoryą benzolu, chociaż nie otrzymano nigdy izomerycznych jednosubstytuowanych pochodnych benzolu, to jednak równoznaczność 6-ciu wodorów benzolu przez to samo nie została jeszcze udowodnioną z całą pewnością. Można bowiem było zarzucić, że powstawanie tylko jednej odmiany tego rodzaju pochodnych jest rezultatem tego, że tylko jeden, wybrany, atom wodoru benzolu odznacza się szczególną zdolnością do wchodzenia w reakcye, pozostałe zaś pięć substytucyi w takich przypadkach nie ulegają. Znacznie więc większą dowodność, dowodność obowiązującą, posiadałaby takie badania eksperymentalne, których celem byłoby porównanie jednosubstytuowanych pochodnych, otrzymanych drogą, która nie wykluczałaby pewności, że substytuenty te zajmują miejsce sześciu różnych atomów wodoru benzolu.

Tego rodzaju bezpośredniego dowodu wprawdzie nie posiadamy, lecz za to niemniej przekonywujący dowód pośredni. Pokazano mianowicie, że w benzolu istnieją dwie symetryczne pary atomów wodoru funkcyonalnie jednoznacznych, w odniesieniu do jednego atomu wodoru dowolnie obranego, i że przez podstawienie kolejne czterech różnych atomów wodoru, otrzymuje się zawsze te same ciała. Dowód pierwszy zawdzięczamy badaczowi polskiemu, E. Wróblewskiemu[1]), ongi profesorowi instytutu technologicznego w Petersburgu. Punktem wyjścia klasycznych tych badań była pewna bromotoluidyna, której konstytucyę oznaczymy dowolnie w sposób następujący (I):

[1]) Ann. **192**, 196 (1878).

	CH_3 (*a*)		CH_3		CO OH
	NH_2 (*b*)		H		H
C_6	Br (*c*)	→ C_6	Br	→ C_6	Br
	H (*d*)		H		H
	H (*e*)		H		H
	H (*f*)		H		H
	(I)		(II)		(III)

W związku tym możemy podstawić grupę aminową przez wodór, posługując się reakcyą dwuazonową. Otrzymany bromotoluol (II) daje przy utlenieniu kw. bromobenzoesowy, którego budowa odpowiada wyżej podanemu schematowi (III) (grupa CO OH zajmuje miejsce atomu *a* wodoru, a brom atomu *c*). Chcąc teraz otrzymać kwas bromobenzoesowy, w którymby brom zajmował miejsce innego atomu wodoru, postępujemy tak: Uprzednio już stosowaną toluidynę nitrujemy, grupa nitrowa zajmie miejsce pewnego z pozostałych atomów wodoru, który oznaczymy przez *d* (IV)

	CH_3 (*a*)		CH_3		CH_3		CH_3		CH_3		COOH
	NH_2 (*b*)		H		H		H		H		H
C_6	Br (*c*)	C_6	Br →	C_6	Br	C_6	H	C_6	H	C_6	H
	NO_2 (*d*)		NO_3		NH_2		NH_2		Br		Br
	H (*e*)		H		H		H		H		H
	H (*f*)		H		H		H		H		H
	(IV)		(V)		(VI)		(VII)		(VIII)		(IX)

Ciało to dwuazujemy, w celu podstawienia grupy aminowej przez atom wodoru, a otrzymany nitrobromotoluol (V) poddajemy energicznej redukcyi. Grupa nitrowa przytem przemieni się w grupę aminową, a brom zostanie podstawiony przez wodór. W rezultacie więc otrzymamy aminotoluol (VII). W ostatnim grupę aminową podstawiamy przez brom (VIII), a otrzymany bromotoluol, który, jak się okazało, jest identyczny z bromotoluolem (II), daje przy utlenieniu kw. bromobenzoesowy, identyczny z bromobenzoesowym kwasem (III). Okazuje się więc, że

w benzolu istnieje para atomów wodoru, które względem trzeciego posiadają zupełnie ten sam charakter, t. j. że bez względu na to czy pierwszy czy drugi zostanie podstawiony przez rodnik nowy, otrzymamy to samo ciało, jeżeli tylko substytuent trzeciego atomu będzie ten sam.

Podobnie Wróblewski udowodnił, że istnieje jeszcze druga para atomów wodoru, która jest zupełnie symetryczna w znaczeniu funkcyonalnem, względem tego samego atomu wodoru, względem którego udowodnił symetryczność pierwszej pary atomów wodoru. Dowód ten jest następujący. Bromotoluidynę (I) przemienia się w wyżej opisany sposób w nitrobromotoluidynę (IV), w której podstawiono grupę aminową przez atom jodu, zapomocą reakcyi dwuazonowej:

$$C_6 \begin{array}{ll} CH_3 & (a) \\ NH_2 & (b) \\ Br & (c) \\ NO_2 & (d) \\ H & (e) \\ H & (f) \end{array} \longrightarrow C_6 \begin{array}{ll} CH_3 & (a) \\ I & (b) \\ Br & (c) \\ NO_2 & (d) \\ H & (e) \\ H & (f) \end{array}$$

$$\text{(IV)} \qquad\qquad\qquad \text{(X)}$$

Otrzymany jodo-bromo-nitrotoluol (X) redukujemy, a w powstającej jodo-bromo-nitro-toluidynie (XI) podstawiamy grupę aminową przez drugi atom bromu (XII):

$$C_6 \begin{array}{ll} CH_3 & (a) \\ I & (b) \\ Br & (c) \\ NH_2 & (d) \\ H & (e) \\ H & (f) \end{array} \longrightarrow C_6 \begin{array}{ll} CH_3 & (a) \\ I & (b) \\ Br & (c) \\ Br & (d) \\ H & (e) \\ H & (f) \end{array}$$

$$\text{(XI)} \qquad\qquad\qquad \text{(XII)}$$

W związku ostatnim mamy czworo-substytuowaną pochodną benzolu, w której pozostają więc jedynie dwa atomy wodoru do dalszych substytucyj (XII). Poddając go

działaniu kwasu azotowego, możemy wstawić na miejsce jednego wodoru grupę nitrową. Powstaje więc nitro-jodo-dwubromotoluol (XIII), który przez słabą redukcyę przemienić można w amino-jodo-dwubromo-toluol (XIV), a przez energiczną w toluidynę (XV):

$$
\mathrm{C_6}\begin{array}{ll} \mathrm{CH_3} & (a) \\ \mathrm{I} & (b) \\ \mathrm{Br} & (c) \\ \mathrm{Br} & (d) \\ \mathrm{NO_2} & (e) \\ \mathrm{H} & (f) \end{array} \longrightarrow \mathrm{C_6}\begin{array}{ll} \mathrm{CH_3} & (a) \\ \mathrm{I} & (b) \\ \mathrm{Br} & (c) \\ \mathrm{Br} & (d) \\ \mathrm{NH_2} & (e) \\ \mathrm{H} & (f) \end{array} \longrightarrow \mathrm{C_6}\begin{array}{ll} \mathrm{CH_3} & (a) \\ \mathrm{H} & (b) \\ \mathrm{H} & (c) \\ \mathrm{H} & (d) \\ \mathrm{NH_2} & (e) \\ \mathrm{H} & (f) \end{array}
$$

$$
\text{(XIII)} \qquad\qquad \text{(XIV)} \qquad\qquad \text{(XV)}
$$

Toluidyna ta daje się przemienić w bromotoluol zapomocą reakcyi dwuazonowej, który przy utlenieniu daje kw. bromobenzoesowy, odmienny od kwasu bromobenzoesowego, otrzymanego zapomocą jednej z poprzednich metod:

$$
\mathrm{C_6}\begin{array}{l} \mathrm{CH_3} \\ \mathrm{H} \\ \mathrm{H} \\ \mathrm{H} \\ \mathrm{NH_2} \\ \mathrm{H} \end{array} \longrightarrow \mathrm{C_6}\begin{array}{l} \mathrm{CH_3} \\ \mathrm{H} \\ \mathrm{H} \\ \mathrm{H} \\ \mathrm{Br} \\ \mathrm{H} \end{array} \longrightarrow \mathrm{C_6}\begin{array}{l} \mathrm{COOH} \\ \mathrm{H} \\ \mathrm{H} \\ \mathrm{H} \\ \mathrm{Br} \\ \mathrm{H} \end{array}
$$

$$
\text{(XV)} \qquad\qquad \text{(XVI)} \qquad\qquad \text{(XVII)}
$$

Do tego samego kwasu bromobenzoesowego, który jednak powstaje przez substytucyę bromem innego atomu wodoru niż w kwasie (XVII), doszedł Wróblewski w sposób następujący. W amino-jodo-dwubromo-toluolu (XIV) podstawiono grupę aminową przez jod (XVIII), a powstający dwujodo-dwubromo-toluol poddano nitracyi, a potem energicznej redukcyi wodorem »in statu nascendi«. Toluidyna w ten sposób otrzymana (XX) okazała się identyczną z toluidyną (XV), a w znany sposób otrzymany kwas bromobenzoesowy, z kwasem (XVII):

	CH_3		CH_3		CH_3		CH_4
	I		I		I		H
C_6	Br	→ C_6	Br	→ C_6	Br	→ C_6	H
	Br		Br		Br		H
	NH_2		I		I		H
	H		H		NO_2		NH_2
	(XIV)		(XVIII)		(XIX)		(XX)

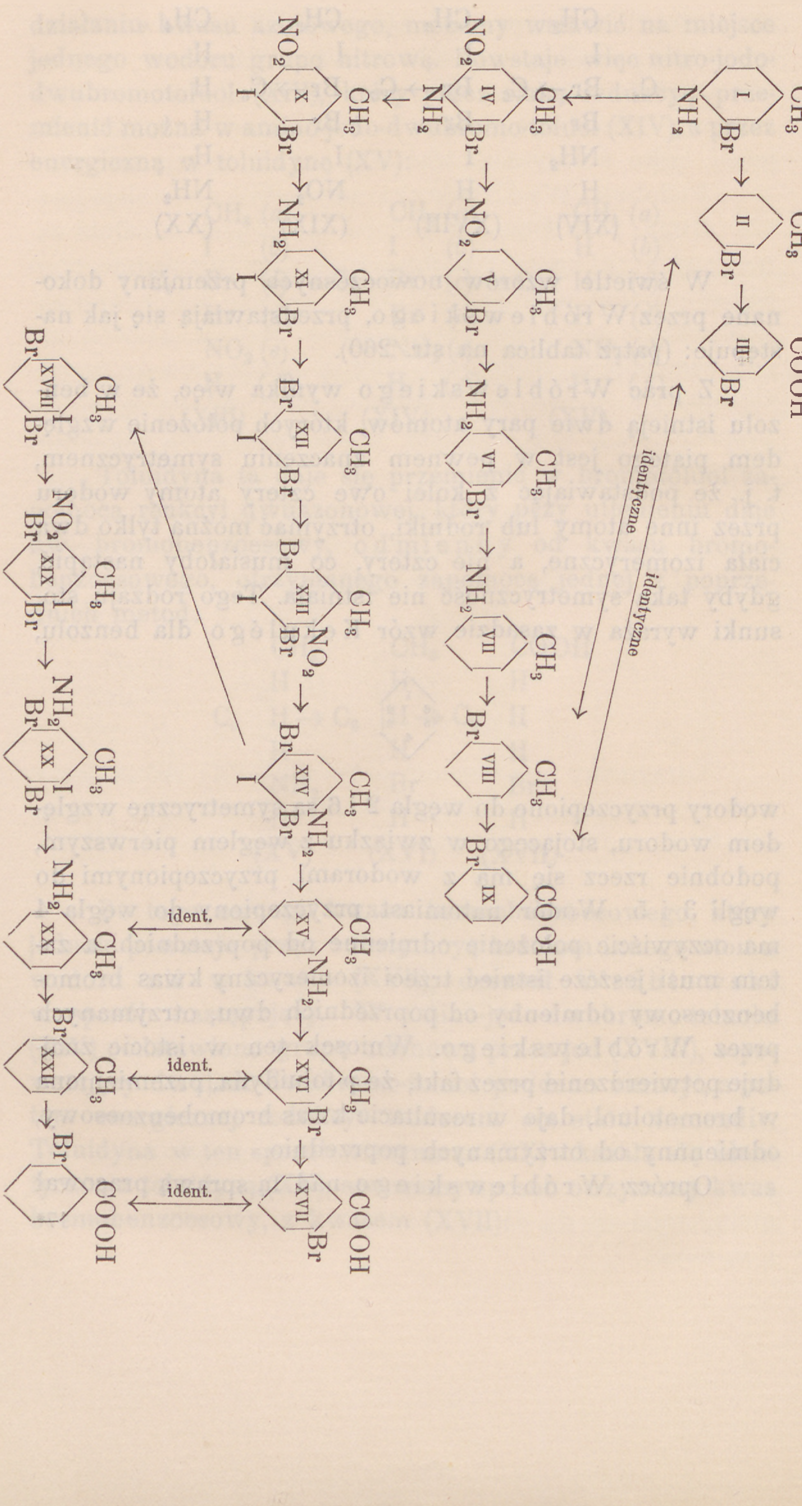
W świetle wzorów nowoczesnych przemiany dokonane przez Wróblewskiego, przedstawiają się jak następuje: (patrz tablica na str. 260).

Z prac Wróblewskiego wynika więc, że w benzolu istnieją dwie pary atomów, których położenie względem piątego jest w pewnem znaczeniu symetrycznem, t. j. że podstawiając z kolei owe cztery atomy wodoru przez inne atomy lub rodniki, otrzymać można tylko dwa ciała izomeryczne, a nie cztery, co musiałoby nastąpić, gdyby taka symetryczność nie istniała. Tego rodzaju stosunki wyraża w zasadzie wzór Kekulégo dla benzolu,



wodory przyczepione do węgla 2 i 6 są symetryczne względem wodoru, stojącego w związku z węglem pierwszym, podobnie rzecz się ma z wodorami przyczepionymi do węgli 3 i 5. Wodór natomiast przyczepiony do węgla 4 ma oczywiście położenie odmienne od poprzednich, a zatem musi jeszcze istnieć trzeci izomeryczny kwas bromobenzoesowy odmienny od poprzednich dwu, otrzymanych przez Wróblewskiego. Wniosek ten w istocie znajduje potwierdzenie przez fakt, że p-toluidyna, przemieniona w bromotoluol, daje w rezultacie kwas bromobenzoesowy, odmiennny od otrzymanych poprzednio.

Oprócz Wróblewskiego nad tą sprawą pracował


identyczne
identyczne
ident.
ident.
ident.

Huebner[1]). Pierwszą pracę, wykonaną wspólnie z Petermannem, ogłoszono nawet przed pojawieniem się badań polskiego badacza. Uczeni ci udowodnili mianowicie, że kw. bromobenzoesowy daje pod wpływem działania kwasu azotowego dwa izomeryczne nitrobromobenzoesowe kwasy. Przez redukcyę tych ciał otrzymuje się dwa izomeryczne aminobromobenzoesowe kwasy, które pod wpływem silniejszych środków redukujących, dają identyczne kwasy aminobenzoesowe. Ponieważ różnica w aminobromobenzoesowych kwasach powodować się może w danym razie tylko przez różne położenie grup aminowych w obu przypadkach względem atomu bromu i grupy karboksylowej, to fakt, że otrzymujemy po wyeliminowaniu atomów bromu identyczne aminobenzoesowe kwasy, świadczy o tem, że grupy aminowe zajmować musiały miejsca atomów wodoru, ułożonych symetrycznie w cząsteczce benzolu względem grupy karboksylowej. Istnieje więc na zasadzie tego dowodu w benzolu jedna para wodorów symetrycznych. W rok po ogłoszeniu studyów Wróblewskiego, Huebner dał jeszcze dowód istnienia drugiej pary atomów symetrycznych wodoru[2]). Udowodnił on, że kwas salicylowy daje dwa izomeryczne nitrosalicylowe t. j. nitro-hydroksy-benzoesowe kwasy, które można przemienić w nitroaminobenzoesowe kwasy przez gotowanie z amoniakiem, z których następnie można wydzielić grupy aminowe zapomocą reakcyi dwuazonowej. Otrzymane nitrobenzoesowe kwasy są identyczne, przy redukcyi dają kwas aminobenzoesowy, odmienny od otrzymanego przez Huebnera i Petermanna. W benzolu więc i na podstawie tej seryi doświadczeń należy przyjąć dwie pary atomów wodoru symetrycznych względem jakiegokolwiek dowolnie obranego. Oznaczyć to możemy w sposób następ-

---

[1]) Ann. **149**, 130 (1869); porównać także Ladenburg Ber. **2**, 140, (1869).

[2]) Ann. **195**, 1 (1879).

pujący: jeżeli *a, b, c, d, e, f* oznacza sześć atomów wodoru w benzolu:

$$ab = ac, \quad ad = ae,$$

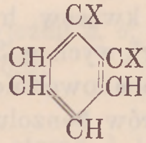
t. j. że atomy *b* i *c* są symetryczne względem *a*. Jeżeli *a* zastąpimy przez, dajmy na to, grupę metylową, to otrzymamy identyczne nitrotoluole, w razie gdy atom wodoru *b* lub *a* podstawimy przez grupy nitrowe. Tak samo rzecz się ma z drugą parą *d* i *e*. Szósty natomiast wodór *f* zajmuje miejsce wyjątkowe; przez podstawienie go grupą nitrową, otrzymamy nitrotoluol odmienny od poprzednich dwóch.

Opierając się na pracach Wróblewskiego i Huebnera, Ladenburg[1]) wreszcie mógł udowodnić równoznaczność wszystkich atomów wodoru w benzolu. Jedyną hipotezę, którą musimy zrobić, aby przyjąć dowodność argumentacyi Ladenburga, jest, że przy wymianie jednego substytuenta przez drugi, ostatni zajmuje miejsce pierwszego. Przypuszczenie to, jak się okazało w następstwie, miało moc prawną w przykładach studyowanych przez Ladenburga, choć nie jest prawem zupełnie ogólnem. Przebieg tego dowodu był następujący: fenol można przemienić działaniem pięciobromku fosforu w bromobenzol, z którego przez działanie sodu i bezwodnika węglowego można otrzymać kwas benzoesowy. W ciałach tych grupa hydroksylowa (fenolu), atom bromu (bromobenzolu) i grupa karboksylowa (kw. benzoesowego) zajmują oczywiście miejsce tego samego atomu wodoru benzolu. Miejsce to oznaczmy przez *a*. Istnieją trzy kwasy izomeryczne oksybenzoesowe, które przemienić można przez redukcyę w kwas benzoesowy identyczny z otrzymanym z bromobenzolu, a więc grupa karboksylowa w trzech owych kwasach oksybenzoesowych zajmuje z pewnością pozycyę *a*. Grupy zaś hydroksylowe muszą zajmować pozycye odmienne, albowiem właśnie różnica tych położeń powo-

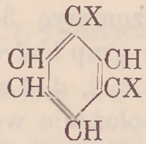
[1]) Ber. 7, 1684 (1874).

duje wzmiankowaną izomeryę 3-ch kwasów hydroksybenzoesowych. Pozycye grup hydroksylowych w 3-ch tych przypadkach nazwiemy *b, c, d*. Łatwo udowodnić, że pozycye te, oznaczające położenie wodorów benzolu, są zupełnie jednoznaczne, t. j. że otrzymamy zawsze to samo ciało bez względu na to, czy podstawimy *b, c* lub *d* jakimś substytuentem, pięć zaś pozostałych atomów wodoru pozostanie w stanie nienaruszonym. Z trzech mianowicie izomerycznych hydroksybenzoesowych kwasów możemy wydzielić bezwodnik węglowy, a powstające przytem fenole są we wszystkich trzech przypadkach identyczne, i identyczne jednocześnie z fenolem, z któregośmy wyszli, syntetyzując kwas benzoesowy. A więc wodory w pozycyach *a, b, c* i *d* są absolutnie jednoznaczne, a pomiędzy wodorami *b, c* i *d* nie mamy pary symetrycznej względem *a*, jak to wypływa z nieidentyczności trzech hydroksybenzoesowych kwasów. Ponieważ jednak w benzolu istnieją dwie pary symetrycznych atomów wodoru, jak to wypływa z badań Wróblewskiego i Huebnera, względem dowolnie obranego atomu wodoru, to jeżeli ostatni będzie *a*, dwa pozostałe, ostatnie, z sześciu atomów wodoru benzolu, powiedzmy *e* i *f* muszą mieć pomiędzy *b, c* i *d* dwa wodory, stanowiące z nimi pary symetryczne. Atomy wodoru *e* i *f* posiadać więc będą takie same funkcye jak *b, c,* i *d* lub *a* wzięte oddzielnie, czyli, że funkcye wszystkich sześciu atomów wodoru benzolu są jednakowe, co pragnęliśmy udowodnić i co stoi w zasadzie w zgodzie z wzorem Kekulégo.

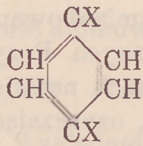
Prace scharakteryzowane udowadniają zresztą jeszcze inne zasadnicze prawa, dotyczące teoryi związków benzolowych, że mianowicie dwusubstytuowane pochodne istnieją w trzech izomerycznych odmianach, prawo poparte, jak widzieliśmy, przez doświadczenie i znajdujące do pewnego stopnia wyraz we wzorze Kekulégo. Trzy owe izomeryczne dwusubstytuowane pochodne benzolu możemy wyrazić zapomocą następujących wzorów:



I

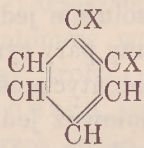


II



III

z których jednak pierwszy nie jest wolny od zarzutu. Można bowiem dla związku, zawierającego dwa substytuenty zamiast dwu wodorów, przyczepionych do węgli sąsiadujących, przyjąć jeszcze inny wzór, w którym atomy węgla, do których przyczepione są substytuenty, są połączone z sobą nie jak we wzorze I-ym zapomocą pojedyńczych wiązań, lecz zapomocą wiązania podwójnego:

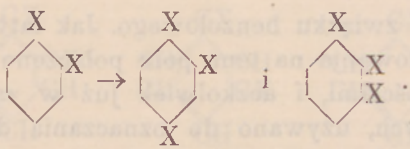


innemi słowy należałoby się spodziewać, przyjmując wzór Kekulégo dla benzolu, nie trzech, a natomiast 4-ch izomerów dwusubstytuowanych pochodnych benzolu. Ponieważ jednak doświadczenie przeczy możliwości istnienia więcej niż 3-ch izomerów, Kekulé, chcąc z narzucających się trudności wybrnąć, postawił hipotezę dodatkową, noszącą ogólnie nazwę hipotezy oscylacyj wiązań wewnątrz układu benzolowego. Według niej wiązanie podwójne nie jest w danym razie czemś niezmiennem, a przeciwnie waha się, oscyluje w układzie sześciu węgli benzolu. Hipoteza ta w istocie na razie spełniła swoje zadanie, lecz miała charakter tylko tymczasowy, a późniejsze, możemy śmiało powiedzieć najdonioślejsze, badania nad teoryą benzolową miały na celu uporanie się lepsze z sprawą rozkładu wiązań wewnątrz cząsteczki benzolu, niż to uczynił Kekulé. Prace te omówimy poniżej, przedtem jednak scharakteryzujemy metody, które umożliwiają na zasadzie badań chemicznych oznaczyć położenie substytuentów

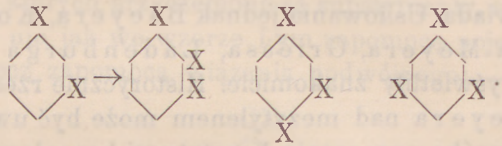
w cząsteczce związku benzolowego. Jak łatwo zrozumieć pierwsze usiłowania na tem polu połączone były z wielkiemi trudnościami, i aczkolwiek już w zaraniu badań konstytucyjnych, używano do oznaczania dwusubstytuowanych pochodnych przystawek orto, meta i para, przystawki te nie miały tak określonego znaczenia, jak dziś. Na skutek propozycyi Kekulégo oznaczano np. ciała jako pochodne »orto«, jeżeli stały w ścisłym związku z innem ciałem, które zgodzono się nazwać orto-pochodną, nie wiedząc zresztą jakiej pozycyi nazwa ta w samej rzeczy odpowiada. Usiłowania jednak Baeyera, Koernera, Wiktora Meyera, Griessa, Ladenburga i innych sprawę wyświetliły znakomicie. Historycznie rzecz biorąc, praca Baeyera nad mezytylenem może być uważaną za pierwszą próbę oznaczania konstytucyi benzolowej pochodnej na zasadzie jej syntezy; Ladenburg dał jej piętno doskonałości. Badania te, podobnie jak i prace Graebego nad konstytucyą kwasu ftalowego, miały jednak tylko charakter dorywczy. Zupełnie pewną, ścisłą metodę oznaczania konstytucyi ciał aromatycznych zawdzięczamy trzem badaczom, pracującym niezależnie: Koernerowi[1]), Griessowi[2]) i Salkowskiemu[3]). Na zasadzie rozważań teoretycznych dochodzą oni do następujących wniosków. Jeżeli mamy do czynienia z dwusubstytuowaną pochodną benzolu, w której substytuenty przyczepione są do dwu sąsiadujących atomów węgli benzolu, to wprowadzając do cząsteczki takiego ciała trzeci substytuent identyczny lub nieidentyczny z już istniejącymi, otrzymamy dwa izomeryczne trójsubstytuowane pochodne benzolu:

---

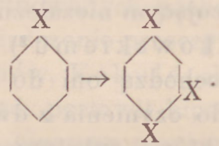
[1]) Gazz. Chim. 4, 443 (1875).
[2]) Ber. 7, 1226 (1874).
[3]) Ann. 173, 66 (1874).



W razie, gdy mamy do czynienia z ciałem w którym dwa węgle, przedzielone trzecim, stoją w związku z substytuentami, wprowadzenie trzeciego substytuenta spowoduje tworzenie się trzech izomerycznych trójsubstytuowanych pochodnych:



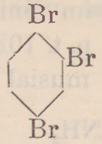
Wreszcie, jeżeli substytuenty stoją w związku z węglami, znajdującymi się naprzeciwko siebie w układzie benzolowym, to otrzymamy przy wprowadzeniu trzeciego substytuenta trójsubstytuowaną pochodną, występującą tylko w jednej odmianie:



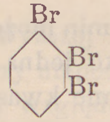
Pozycyę pierwszą nazwano wtedy orto, drugą meta, a ostatnią para.

Zasadę powyższą Koerner zastosował po raz pierwszy przy oznaczeniu konstytucyi trzech izomerycznych dwubromobenzoli. Izomer topiący się w temp. 220° dał przy dalszem bromowaniu albo przy nitrowaniu trzy izomeryczne trójbromobenzole, względnie trzy nitrodwubromobenzole, a więc był pochodną z układem atomów bromu w meta pozycyi. Drugi izomer topiący się w temp. (— 1°) dał przy nitrowaniu dwa izomeryczne nitrobromobenzole, zawierał więc atomy bromu w pozycyi orto. Trzeci wresz-

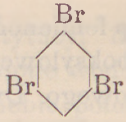
cie izomer z p. t. 87° C musiał zawierać atomy bromu w para pozycyi i dawać przy bromowaniu lub nitrowaniu tylko jedną odmianę trójbromo-, względnie nitro-dwubromobenzolu, co w istocie miało miejsce. Oznaczenie konstytucyi otrzymanych trójsubstytuowanych pochodnych jest już oczywiście zagadnieniem trudniejszem, choć już na zasadzie wyżej podanych danych można z całą pewnością przydzielić im odpowiednie wzory. Trójbromobenzol otrzymany przez bromowanie para-dwubromobenzolu może oczywiście być zbudowany tylko w myśl wzoru:



a z nim będzie identyczny jeden z trzech trójbromobenzoli, otrzymanych z meta-dwubromobenzolu. Dla dwu pozostałych mogą wchodzić w rachubę tylko wzory:

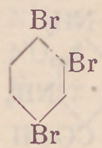


(I) i



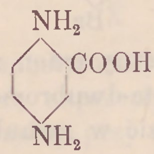
(II)

przytem odmiana, reprezentująca się przez wzór (II), nie będzie identyczną z żadną odmianą trójbromobenzolu, otrzymaną z orto-dwubromobenzolu, i tej więc odmianie nadamy właśnie wzór symetryczny. Dla trzeciego izomeru, otrzymanego z meta-dwubromobenzolu, pozostaje tylko wzór I-szy, z atomami bromu, przyczepionymi do atomów węgla, sąsiadujących z sobą. Odmiana ta musi oczywiście być identyczną z jednym z trójbromobenzoli, otrzymanym z orto-dwubromobenzolu, dla drugiego więc pozostaje wzór:

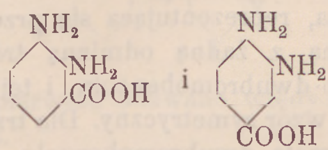


identyczny z wzorem dla trójbromobenzolu, otrzymanego z para-dwubromobenzolu, okoliczość warunkująca oczywiście identyczność tych ciał, co naturalnie w istocie ma miejsce.

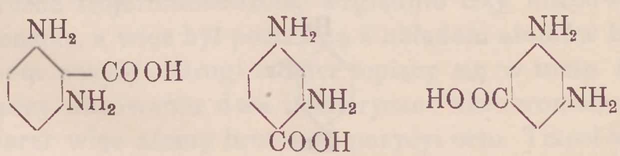
Prace Griessa i Salkowskiego wykonano według planu, stanowiącego niejako odwrócenie planu Koernera. Wyzyskano w tym razie stosunek sześciu izomerycznych dwuaminobenzoesowych kwasów do trzech izomerycznych fenilenodwuaminów czyli dwuaminobenzoli. Przy odszczepieniu bezwodnika węglowego, trzy izomeryczne kwasy dały ten sam fenilenodwuamin o p. t. 62°, dwa z nich dwuamin o p. t. 102°, a tylko jeden — dwuamin z p. t. 140°. Ostatni musiał zatem posiadać budowę:



albowiem jedynie p-fenilenodwuamin może dać po wprowadzeniu grupy karboksylowej tylko jedną odmianę kwasu dwuaminobenzoesowego. Dwa inne kwasy muszą być pochodne o-dwuaminu i posiadać wzory:

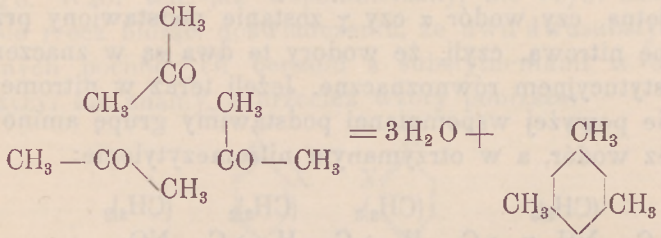


albowiem tylko o-dwuamin może dać dwa i nie więcej lub mniej izomerycznych dwuaminobenzoesowych kwasów. Wreszcie trzy pozostałe kwasy muszą pochodzić od meta-fenilenodwuaminu:



albowiem tylko ten dwuamin przy podstawieniu jednego z 4-ch jego atomów wodoru rdzeniowych może dać trzy izomeryczne dwuaminobenzoesowe kwasy.

Trudno zakończyć charakterystykę najstarszych prac nad tym tematem bez uwzględnienia pracy Ladenburga[1]) nad konstytucyą mezytylenu. Gładka przemiana acetonu w mezytylen, który według badań Fittiga jest trójmetylobenzolem, przemawiała już sama przez się na korzyść przypuszczenia, że mamy do czynienia z trójmetylobenzolem symetrycznym. Wzór ten najłatwiej daje się skonstruować z współudziałem trzech cząsteczek acetonu:



Dowód powyższej konstytucyi dał Ladenburg, wykazując, że trzy niepodstawione wodory rdzeniowe mezytylenu zajmują względem siebie położenie zupełnie symetryczne. Oznaczmy owe trzy atomy wodoru przez α, β i γ. Przez nitracyę mezytylenu można podstawić dwa atomy wodoru, powiedzmy α i β przez grupy nitrowe, przez ostrożną następnie redukcyę można przemienić jedną z nich w grupę aminową, a otrzymana nitromezydyna (nitro-amino-mezytylen), po uprzedniej przemianie w pochodną acetylową, daje się nitrować w dalszym ciągu, przemieniając się w dwunitro-acetamino-mezytylen. Otrzymane ciała oznaczamy w sposób następujący:

$$C_6 \begin{array}{ll} (CH_3)_3 & \\ NO_2 & \alpha \\ NO_2 & \beta \\ H & \gamma \end{array} \rightarrow C_6 \begin{array}{ll} (CH_3)_3 & \\ NH_2 & \alpha \\ NO_2 & \beta \\ H & \gamma \end{array} \rightarrow C_6 \begin{array}{l} (CH_3)_3 \\ NH\,CO\,CH_3 \\ NO_2 \\ H \end{array}$$

---

[1]) Ann. **179**, 174 (1875).

$$\begin{array}{llll} & (CH_3)_3 & & (CH_3)_3 \\ \rightarrow C_6 & NH.CO\,CH_3\ \alpha & \rightarrow C_6 & H\ (\alpha) \\ & NO_2\ \beta & & NO_2\ (\beta) \\ & NO_2\ \gamma & & NO_2\ (\gamma) \end{array}$$

Acetamino-dwunitro-mezytylen daje po zmydleniu ciało z grupą aminową, którą, z współudziałem reakcyi dwuazonowej, podstawić można przez atom wodoru. Okaże się przytem, że otrzymany dwunitromezytylen jest identyczny z dwunitrozwiązkiem, otrzymanym przy bezpośredniej nitracyi mezytylenu, z czego wypływa, że dla charakteru dwunitrowanej pochodnej mezytylenu jest rzeczą obojętną, czy wodór α czy γ zostanie podstawiony przez grupę nitrową, czyli, że wodory te dwa są w znaczeniu konstytucyjnem równoznaczne. Jeżeli teraz w nitromezydynie powyżej wspomnianej podstawimy grupę aminową przez wodór, a w otrzymanym nitromezytylenie:

$$\begin{array}{lllllll} & (CH_3)_3 & & (CH_3)_3 & & (CH_3)_2 & (CH_3)_2 \\ C_6 & NH_2\ \alpha & \rightarrow C_6 & H & \rightarrow C_6 & H\ \rightarrow C_6 & NO_2 \\ & NO_2\ \beta & & NO_2 & & NH_2 & NH\,CO\,CH_3 \\ & H\ \gamma & & H & & H & H \end{array}$$

spowodujemy przemianę grupy nitrowej w aminową i ostatnią zacetylujemy, to będziemy mogli przez działanie kwasu azotowego wprowadzić grupę nitrową na miejsce wodoru α lub γ, t. j. otrzymamy ciało o wzorach:

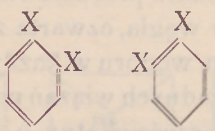
$$\begin{array}{llcll} & (CH_3)_3 & & & (CH_3)_3 \\ C_6 & H & \text{lub} & C_6 & NO_2 \\ & NH.CO\,CH_3 & & & NH\,CO\,CH_3 \\ & NO_2 & & & H \end{array}$$

które są jednak identyczne z powodu udowodnionej równości konstytucyjnej wodorów α i γ. Zmydlając powyższy acetaminonitromezytylen, dojdziemy wreszcie do nitromezydyny, w której grupa aminowa zajmuje miejsce innego wodoru, aniżeli nitromezydyna otrzymana pierwszą drogą. Obie te nitromezydyny są jednak, jak bezpośrednie porównanie

pouczyło, identyczne, z czego wynika identyczność pozycyj wodoru β z wodorem α, a zatem i z γ. Taka symetrya tych trzech wodorów jest możliwą jedynie, przyjmując symetryczny wyżej podany wzór dla trójmetylobenzolu, otrzymanego z acetonu pod wpływem środków odwadniających.

Prace powyższe stanowią trwałą podstawę dla badania konstytucyi najrozmaitszych pochodnych benzolu. Na nich opiera się chemia związków aromatycznych w szerszem znaczeniu.

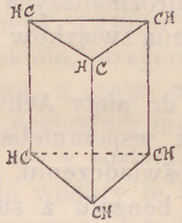
Wracamy teraz do pięty Achillesowej teoryi Kekulégo. Wzór ten, jak wspomnieliśmy, nie czyni zadość, ściśle rzecz biorąc, doświadczeniu, że dwu dwusubstytuowanych pochodnych benzolu z substytuentami w ortopozycyi nie znamy, a przecież wzory poniższe:



możliwość taką czynią prawdopodobną. Wspomniana już powyżej hipoteza oscylacyj wiązań podwójnych cząsteczki benzolu, nie mogła być uważaną za rozwiązanie trudności, albowiem tego rodzaju zmian położenia podwójnych wiązań w innych ciałach nienasyconych nie zauważono, aromatyczne ciała musiałyby chyba tworzyć pod tym względem wyjątek. To też literatura wykazuje szereg prac, które poświęcone są specyalnie tej stronie teoryi związków benzolowych; postawiono nowe wzory, których zadaniem było ominięcie trudności, wypływających z wzoru Kekulégo. Z licznych tych prób na dyskusyę zasługują wzory: pryzmatyczny, przekątniowy i centryczny. Do pewnego zaś stopnia sprawę rozwiązuje ogólna teorya wiązań podwójnych Thielego, o której będzie mowa na końcu niniejszego rozdziału.

Wzór pryzmatyczny, zaproponowany przez Ladenburga, czyni zadość wielu wymaganiom, lecz po-

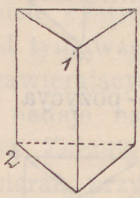
siada także pewne braki, które czynią go nieodpowiednim do przedstawienia wzajemnych stosunków pochodnych benzolowych. Według poglądu Ladenburga[1]), sześć węgli wchodzących w skład cząsteczki benzolu, ułożone są w rogach pryzmatu równobocznego. Rzut takiego pryzmatu pochylonego nieco względem płaszczyzny rzutowej, przedstawi się jak następuje:



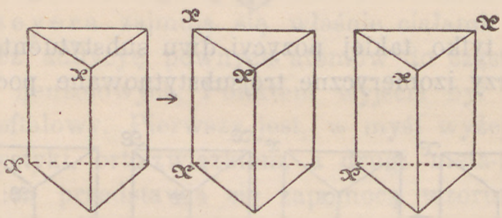
Krawędzie pryzmatu przedstawiają wartościowości poszczególnych atomów węgla, czwarta zaś wartościowość nasyconą jest przez atom wodoru w każdym przypadku. Wzór ten więc nie zawiera żadnych wiązań podwójnych i, jako taki, jest lepszy niż wzór sześciokątny o ile chodzi o uwzględnienie faktu, że orto-dwupochodne benzolu istnieją tylko w jednej odmianie. Izomeryę dwusubstytuowanych pochodnych tłumaczy równie dobrze jak wzór Kekulégo, lecz pojęcie orto, meta i para-pochodnych, jest tutaj całkiem odmienne od pojęć odpowiednich w zastosowaniu do wzoru Kekulégo. W ostatnim przypadku orto-związkiem było ciało, pochodzące od benzolu przez podstawienie atomów wodoru sąsiadujących węgli przez substytuenty, a charakterystyką orto-związków była okoliczność, że mogą dawać dwie odmiany trójsubstytuowanych pochodnych. Jeżeli kryteryum orto-związków ma być ilość powstających z nich trójsubstytuowanych pochodnych, to w takim razie we wzorze pryzmatycznym dwa substytuenty orto-ciał nie będą stać w bezpośrednim związku z węglami sąsiadującymi. O tem przekona uważniejsze

[1]) Theorie der aromatischen Verbindungen, 1869.

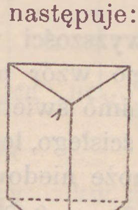
zanalizowanie wzoru pryzmatycznego. Jeżeli oznaczymy pozycyę orto przez 1, 2, jak to się czyni we wzorze Kekulégo, przekonamy się, że węgle odpowiadające tej pozycyi we wzorze pryzmatycznym, znajdować się będą w różnych trójkątach pryzmatu i nie będą w bezpośrednim z sobą związku:



Z dwusubstytuowanej pochodnej, powyższej budowy, powstać mogą dwie izomeryczne odmiany trójsubstytuowanej pochodnej:

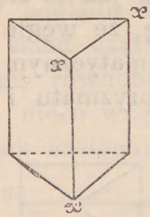


Podobnie też pozycye para i meta będą miały różne znaczenie w dyskutowanych dwu wzorach. Para-pozycya we wzorze L a d e n b u r g a, oznaczona przez K e k u l é g o 1, 4 przedstawi się jak następuje:

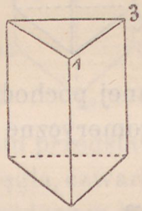


albowiem tylko ten układ dwusubstytuowanych pochodnych umożliwia zrozumienie powstania z takiej pochod-

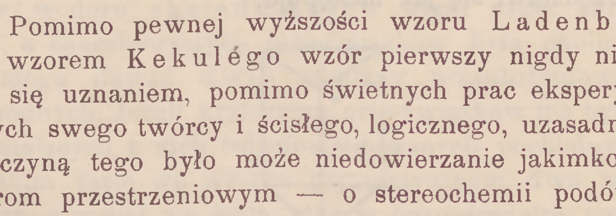
nej tylko jednej odmiany trójsubstytuowanej pochodnej benzolu:



Analogicznie meta-pozycya przedstawi się przez schemat:

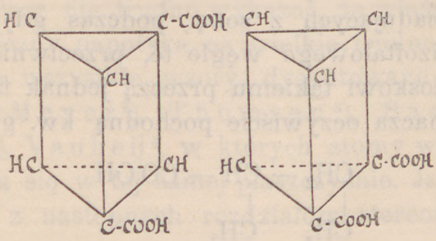


albowiem tylko takiej pozycyi dwu substytuentów odpowiadają trzy izomeryczne trójsubstytuowane pochodne:



Pomimo pewnej wyższości wzoru Ladenburga nad wzorem Kekulégo wzór pierwszy nigdy nie cieszył się uznaniem, pomimo świetnych prac eksperymentalnych swego twórcy i ścisłego, logicznego, uzasadnienia. Przyczyną tego było może niedowierzanie jakimkolwiek wzorom przestrzeniowym — o stereochemii podówczas jeszcze mowy nie było, w dzisiejszem tego słowa znaczeniu — a może właśnie przeczucie, że względy stereochemiczne przemówią na jego niekorzyść. Atoli, nim ostatnie mogły wejść w rachubę, poznano fakty, które wykazały

niewłaściwość wzoru pryzmatycznego. Fakty te zawdzięczamy świetnej pracy eksperymentalnej Baeyera[1]), który postawił sobie za cel zbadanie rozkładu wartościowości węgli w benzolu. Pierwszym rezultatem tych prac było wykazanie wadliwości wzoru pryzmatycznego. Na pewne braki tego wzoru wskazał już dawniej Kekulé Benzol tworzy mianowicie z łatwością związki addycyjne, zachowuje się więc pod tym względem na podobieństwo ciał nienasyconych, zawierających wiązania podwójne. Wzór Ladenburga nadaje natomiast benzolowi charakter ciała nasyconego. Zarzuty tego rodzaju Ladenburg wprawdzie odpierał, przypuszczając, że podczas reakcyi addytywnych ma miejsce rozerwanie sześciu pojedyńczych wiązań benzolu, które następnie mogą ulegać nasyceniu, ale przypuszczeniem takiem, jak zobaczymy, wzoru swego od zagłady jednak uratować nie zdołał. Prace Baeyera zajmują się właśnie ciałami, powstającemi przez addycyę pewnych atomów do cząsteczki pochodnych benzolowych. Punktem wyjścia był kwas ftalowy i izoftalowy. Pierwszy jest, w myśl wyżej podanej charakterystyki, orto-związkiem, a drugi meta-pochodną. Budowa ich przedstawia się zapomocą wzoru Ladenburga w sposób następujący:

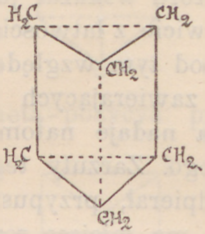


kw. ftalowy kw. izoftalowy

Ciała te pod wpływem wodoru »in statu nascendi« przyłączają sześć atomów wodoru. Przyłączenie to może

[1]) Ber. **19**, 1797 (1888). Ann. **258**, 145 (1890) **276**, 259 (1893).

mieć miejsce dzięki, jak przypusza Ladenburg, nietrwałości pewnych wiązań benzolu, mianowicie wiązań oznaczonych w schemacie poniżej przytoczonym przez linie punktowane, wyobrażającym przejście benzolu w sześcio-hydrobenzol czyli sześcio-metylen:



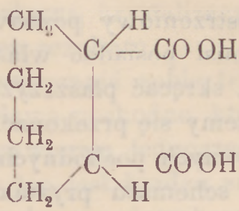
Kwas ftalowy i izoftalowy dają przy hydrowaniu sześcio-hydroftalowy kwas i sześcio-izohydroftalowy. Pierwszy otrzyma zgodnie z powyższym schematem wzór:

$CH_2\diagdown\ \diagup CH - COOH$ $\qquad$ $CH_2\diagdown\ \diagup CH_2$
$|\quad \diagdown CH_2\diagup \quad |$ $\quad$ a drugi $\quad |\quad \diagdown CH_2\diagup \quad |$
$CH_2\diagdown\ \diagup CH_2$ $\qquad$ $CH_2\diagdown\ \diagup CH - COOH$
$\quad \diagdown CH\diagup - COOH$ $\qquad$ $\quad \diagdown CH\diagup - COOH$

t. j. że różnica pomiędzy hydrowanymi kwasami ma polegać na tem, że w kwasie otrzymanym z kwasu ftalowego, grupy karboksylowe są przyczepione do atomów węgli niesąsiadujących z sobą, podczas gdy w kwasie pochodnym izoftalowego węgle te, przeciwnie, sąsiadują z sobą. Wnioskowi takiemu przeczą jednak fakty. Wzór pierwszy oznacza oczywiście pochodną kw. glutarowego:

$$\begin{array}{lll} CH_2 - & CH - & COOH \\ | & | & \\ CH_2 & CH_2 & \\ | & | & \\ CH_2 - & CH - & COOH \end{array}$$

a drugi pochodną kwasu bursztynowego:



a zgodnie z tymi wzorami powinno być chemiczne zachowanie się tych ciał. Doświadczenie uczy jednak, że właśnie kwas, któremu cotylko przypisaliśmy charakter pochodnej kwasu bursztynowego w rzeczywistości nią być nie może, albowiem wbrew oczekiwaniu, nie daje z łatwością bezwodnika, podczas gdy pierwszy odwrotnie, wbrew wzorowi, daje bezwodnik. A zatem kwas ftalowy nie może posiadać budowy przypisanej mu przez Ladenburga, zawiera on dwie grupy karboksylowe w związku z węglami sąsiadującymi z sobą, połączonymi bezpośrednio zapomocą t. zw. jednostek wartościowości chemicznej. Schemat zatem pryzmatyczny nie tłómaczy w sposób zadawalniający przemian benzolu i jako wzór konstytucyjny nie może być brany na uwagę. Przemawiają zresztą przeciw niemu dowody i innej natury. Wzór pryzmatyczny może być uważany za pierwszą próbę[1]) przedstawienia przestrzeniowego układu atomów danej cząsteczki, lecz nie trudno wykazać, że właśnie jako wzór stereochemiczny napotyka na wielkie trudności, podobnie jak wogóle wszystkie wzory, dyskutowane od czasu do czasu [R. Meyer[2]), Thomsen[3]), Sachse[4]), Loschmidt[5]), Vaubel][6], w których atomy węgla benzolu nie znajdują się w tej samej płaszczyźnie. Jak zobaczymy w jednym z następnych rozdziałów stereochemia uczy,

---

[1]) Porównać rozdział o węglu asymetrycznym.

[2]) Ber. **15**, 1825.

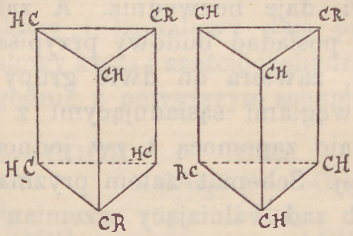
[3]) Ber. **19**, 2944.

[4]) Z. f. phys. Ch. **10**, 228 (1892).

[5]) M. **11**, 28.

[6]) Stereochemische Forschungen **1898**, tom I.

że jeżeli wzór przestrzeniowy pozbawiony jest płaszczyzny symetryi, to musi posiadać własność tak zw. czynności optycznej, t. j. skręcać płaszczyznę polaryzowanego światła. Łatwo możemy się przekonać, że wzory dla meta lub orto-substytuowanych pochodnych benzolu, przedstawionych zapomocą schematu pryzmatycznego, albo jednego z proponowanych przez powyżej wspomnianych autorów, nie posiadają płaszczyzny symetryi, jeżeli substytuenty nie są jednakowe. We wzorze pryzmatycznym nawet oba położenia orto nie będą jednoznaczne, jak to pouczy rzut oka na niżej podane wzory bez względu na to, czy substytuenty są jednakowe czy różne:



Układów tych nie można uważać za identyczne, albowiem nie dadzą się nałożyć jeden na drugi, są przeciwnie enantiomorficzne[1]). Z tego wynika, że wszystkie orto- i meta-dwusubstytuowane pochodne benzolu powinny być związkami racemicznymi, które dadzą się rozłożyć na optycznie czynne komponenty. Tak jednak, jak pouczyły liczne, w trzech różnych kierunkach przedsięwzięte badania, nie jest.

Przedewszystkiem nadmieniamy, że Le Bel[2]), Lewkowitsch i Wiktor Meyer robili liczne próby, mające na celu rozłożenie pochodnych benzolowych przez połączenie z optycznie czynnymi kwasami lub zasadami,

---

[1]) Porównaj rozdział o węglu asymetrycznym.

[2]) Ob. Marckwald: Die Benzoltheorie. Sammlung chemischer und chemisch-technische Vorträge, t. IV (1899).

i następną cząsteczkową krystalizacyę; próby te jednak wypadły zawsze bez rezultatu.

Następnie uprzytomnić sobie trzeba, że nie istnieją naturalne benzolowe pochodne, któreby były optycznie czynne, jeżeli nie zawierają jednocześnie asymetrycznego atomu węgla. Fakt ten jest bardzo znamienny, albowiem roślina wytwarza, z dwoma dotychczas poznanymi wyjątkami[1]), zawsze optycznie czynne odmiany, nie zaś związki racemiczne, jeżeli więc naturalne pochodne benzolowe, jak olej gaulteriowy (kw. salicylowy i estry jego), wanilina, tymol etc. nie są optycznie czynne, to przyczyna tego tkwi nie w rzekomej racemii tych ciał, a w faktycznej ich symetryczności, tembardziej, że pochodne benzolowe, zawierające asymetryczny węgiel, wytwarzane są, jak się spodziewać należało, w optycznie czynnych odmianach (np. kw. migdałowy).

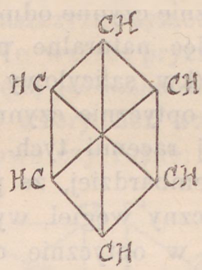
Wreszcie, teorya węgla asymetrycznego uczy i doświadczenie potwierdza, że, jeżeli związek optycznie czynny zawiera niejako dwa źródła czynności optycznej, a więc np. dwa atomy asymetryczne węgla, albo (przypuszczając niesymetryczność samego układu benzolowego) układ benzolowy i węgiel asymetryczny w łańcuchu bocznym, to w takim razie optyczna czynność zostanie zachowaną, jeżeli tylko jedno z tych źródeł zostanie zmienione lub zniszczone. Stosując tę regułę do optycznie czynnych pochodnych benzolu, zawierających jeden atom węgla asymetryczny, należało się spodziewać utworzenia się ciała optycznie czynnego po zniszczeniu asymetryczności ostatniego; doświadczenie jednak przekonało, że w tych przypadkach otrzymuje się zawsze ciało optycznie bierne.

Wzory zatem przestrzeniowe, w których atomy węgla nie znajdują się w tej samej płaszczyźnie muszą być, jako stojące w sprzeczności z faktami, które mają tłómaczyć, odrzucone.

---

[1]) Kwas gronowy i dwupenten.

Przechodzimy teraz do omówienia wzoru Clausa[1]) dla benzolu. Chcąc usunąć trudności napotykane przez wzór Kekulégo, Claus zaproponował t. zw. wzór przekątniowy, w którym nie ma wiązań podwójnych pomiędzy atomami węgla, a nadmierne jednostki wartościowości zużywają się na wiązanie dodatkowe węgli ułożonych naprzeciwko siebie:



W tej jednak postaci wzór ten nie długo się mógł ostać, albowiem nie tłómaczy faktu istnienia trzech izomerycznych odmian dwusubstytuowanych pochodnych benzolu. Łatwo bowiem zrozumieć, że układy (1, 2), (1, 4) i (1, 6) są równoznaczne, podobnie jak (1, 3) i (1, 5). Pragnąc tę niedogodność usunąć, Claus zrobił dalsze przypuszczenie, że przekątniowe wiązania w benzolu są odmienne od wiązań zwykłych, lecz i ta modyfikacya nie zdołała wzoru Clausa uchronić od poważnych zarzutów i ostatecznej zguby, pod ciosem świetnych prac eksperymentalnych Baeyera, mających na celu zdobycie pojęcia o owych wiązaniach przekątniowych, w przeciwstawieniu do wiązań zwykłych.

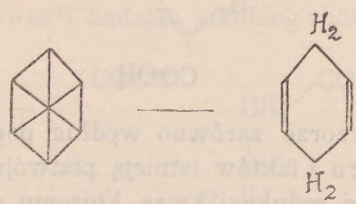
Doświadczenia swoje Baeyer[2]) oparł na następujących rozważaniach. Jeżeli wzór Clausa jest słuszny, t. j., jeżeli w benzolu istnieją wiązania przekątniowe różne od wiązań zwykłych, w takim razie po spowodowaniu przerwania jednego takiego wiązania powinny pozostać jeszcze

---

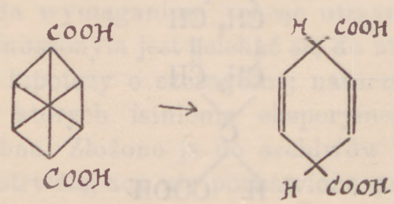
[1]) Theoretische Betrachtungen (Fryburg 1867) str. 207.

[2]) Ann. **245**, 118 (1888). Ber. **23**, 1277 (1890).

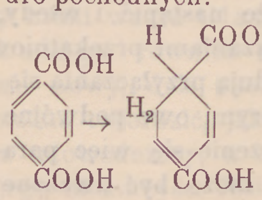
dwa, na których obecność powinny wskazywać fakty. Eksperymenty jednak udowodniły, że w rzeczywistości po przyłączeniu dwu atomów wodoru do pochodnych benzolu powstają związki, które zawierają zwykłe wiązania podwójne, na obecność których wskazują niezawodne odczynniki. Claus jednak usiłował osłabić argument powyższy twierdząc, że nic nie stoi na przeszkodzie przypuszczeniu, że z chwilą rozerwania jednego wiązania przekątniowego, pozostałe dwa przekształcają się w zwykłe wiązania podwójne:



Baeyer tedy atakował zagadnienie w inny sposób. Jeżeli przyłączanie wodoru do pochodnych benzolowych tłómaczone ma być wzorem Clausa, spodziewać się trzeba powstawania dwu-hydrowanych pochodnych z wodorami w para-pozycyi; np. kwas tereftalowy da:

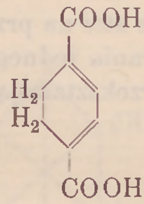


Wzór natomiast Kekulégo prowadzi przy tej reakcyi do o-dwuhydro-pochodnych:

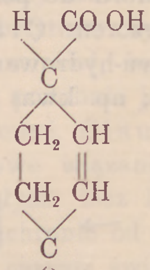


Eksperymenty przemówiły pozornie na korzyść wzoru Clausa, gdyż kwas tereftalowy dał w istocie przy

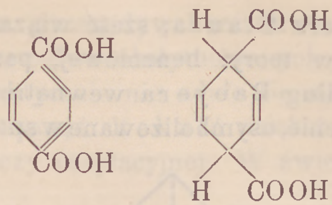
redukcyi kwas para-dwuhydrotereftalowy. Jednocześnie zrobiono jednak spostrzeżenia, które pouczyły, że interpretacya wzoru Kekulégo w zastosowaniu do powyższej reakcyi nie koniecznie musi być słuszna. Przekonano się mianowicie, że dwuhydro-kwas o konstytucyi następującej:



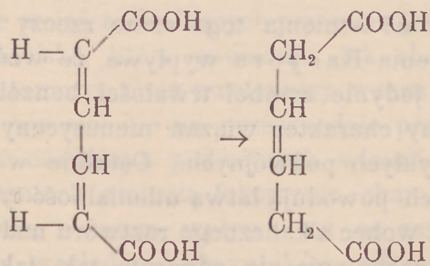
w którym to wzorze zarówno według poglądu Clausa jak i Kekulégo i faktów istnieją podwójne wiązania, — daje przy dalszej redukcyi kwas, któremu niezaprzeczenie należy przypisać budowę:



Widzimy więc, że przyłączanie dwu atomów wodoru w para-pozycyi może nastąpić i wtedy, gdy dwa węgle nie są połączone wiązaniami przekątniowemi, że wiązania podwójne nie powodują przyłączania się wodorów do tych węgli, pomiędzy którymi owe podwójne wiązania poprzednio istniały. Tworzenie się więc para-dwuhydro-tereftalowego kwasu nie może być uważane za argument na korzyść poglądów Clausa, a może być wytłómaczone zupełnie zadawalniająco także zapomocą wzoru Kekulégo:



Podobne przemieszczenie podwójnych wiązań nie jest zresztą cechą charakterystyczną ciał aromatycznych, albowiem zupełnie analogiczne przemiany zauważył Baeyer wraz z Ruppem[1]) badając przebieg redukcyi kw. mukonowego.



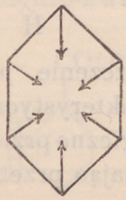
Hipoteza więc Clausa o wiązaniach przekątniowych nie odpowiada wymaganiom; chcąc utrzymać swój wzór badacz ten zmuszonym jest uciekać się do niczem nieusprawiedliwionej hipotezy o szczególnej naturze wiązań przekątniowych, których istnienia eksperymentalnie stwierdzić niepodobna. Złożono ją do archiwów nauki, jako hipotezę krótkotrwałą, acz nie pozbawioną pewnych zasług. Przypominamy, że spowodowała ona prace eksperymentalne pierwszorzędnej doniosłości.

Wykazawszy braki wzoru Clausa, Baeyer, który we wzorze Kekulégo również widzi pewne wady, zaproponował wzór nowy, dziś znany pod nazwą centrycznego. Nie można twierdzić, jakoby wzór ten nowy mógł uchodzić za udowodniony, a istnieją nawet fakty, które mówią na jego niekorzyść. Jest on właściwie tylko

---

[1]) Ber. 23, 1277 (1890).

modyfikacyą wzoru Clausa; sześć wiązań, stanowiących kość niezgody w teoryi benzolowej, paraliżuje się lub neutralizuje według Baeyera wewnątrz cząsteczki benzolu; przypuszczenie, usymbolizowane w sposób następujący:

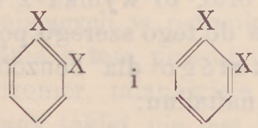


Udowodnić istnienia tego stanu rzeczy niepodobna, gdyż z założenia Baeyera wypływa, że wzór powyższy przedstawia jedynie symbol trwałości benzolu, przedstawia odmienny charakter wiązań nienasyconych, odmiennych od zwykłych podwójnych. Ostatnie w ciałach niearomatycznych powodują łatwą utlenialność tych ciał, benzol natomiast wobec alkalicznego roztworu nadmanganianu potasowego zachowuje się odpornie tak, jak gdyby podwójnych wiązań nie zawierał, i tę właśnie obojętność tłómaczyć ma wzór centryczny. Z chwilą jednak, gdy w cząsteczce benzolu zajdą takie reakcye, które spowodują zużycie niektórych wiązań centrycznych, np. gdy powstaną hydrowane pochodne, centryczne wiązania ustępują miejsca zwykłym wiązaniom podwójnym.

Podczas gdy kwas ftalowy jest zupełnie obojętny względem nadmanganianu potasowego, dwuhydroftalowe kwasy ulegają natychmiast utlenieniu pod wpływem tego odczynnika. Podobnie też w przeciwstawieniu do kwasu ftalowego hydrowane jego pochodne przyłączają z łatwością brom lub bromowodór, tworząc nasycone pochodne sześciometylenu. Pod tym więc względem wzór centryczny zdaje się być lepszym interpretatorem faktów, niż Kekulégo, lecz wyższość ta, jak chcą niektórzy, jest w istocie tylko pozorną.

Jak wiemy, wzór Kekulégo niedomagał pod je-

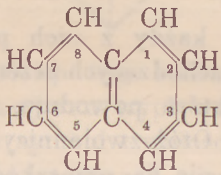
dnym względem, przewidywał mianowicie istnienie dwu izomerycznych orto-dwusubstytuowanyoh pochodnych, których istnienia faktycznie nie udało się stwierdzić. Chcąc tę niezgodność usunąć, Kekulé uciekał się do wspominanej już hipotezy oscylacyjnej. W świetle tej hipotezy wzory:



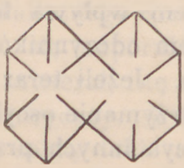
są identyczne, gdyż każdy z nich przedstawia li tylko dwie granice wciąż zachodzących przemian jednego układu w drugi, zjawisko, które powoduje, jak chcą niektórzy, zjawisko tautomeryi. Otóż zwolennicy wzoru Kekulégo twierdzą, iż nie stoi nic na przeszkodzie przypuszczeniu, że ciągła ta oscyllacya podwójnych wiązań w dwu różnych położeniach zmienia faktycznie charakter podwójnego wiązania, a zatem wpływa też na zachowanie się danego ciała względem odczynników, jak np. względem środków utleniających. Jeżeli teraz spowodujemy jakimkolwiek sposobem wstrzymanie oscylacyi niektórych z tych wiązań, wtedy oscylacya innych przerywa się sama przez się; otrzymujemy wtedy ciało, które zachowa się jak typowy związek nienasycony. Ciałem takiem będzie np. dwuhydrotereftalowy kwas. Wywodom tym słuszności odmówić nie można, o ile zgodzimy się dyskutować bądź co bądź bardzo mgliste zapatrywania na »wiązania« wogóle. Pod jednym jednak i to nader ważnym względem wzór Kekulégo przewyższa wzór centryczny, mianowicie w zastosowaniu do t. zw. wielo-pierścieniowych ciał. Najprostszym ich przedstawicielem jest naftalin. Według przypuszczenia Erlenmeyera, udowodnionego przez Graebego, naftalin jest produktem kondensacyi dwu cząsteczek benzolu, zapomocą dwu wspólnych atomów węgla w pozycyi orto.

Graebe wykazał, że przez utlenienie dwuchlorona-

ftochinonu powstaje kwas ftalowy, i dalej, że przez utlenienie czworochloronaftalinu otrzymuje się kw. czworochloroftalowy. To są niezbite dowody na to, że naftalin składa się z dwu pierścieni benzolowych połączonych z sobą zapomocą dwu wspólnych atomów węgla. Że ostatnie znajdują się w pozycyi orto, to wynika z tego, że kwas ftalowy należy właśnie do tego szeregu pochodnych benzolu. Stosując wzór Kekulégo dla benzolu, otrzymamy następujący wzór dla naftalinu:



a stosując wzór centryczny otrzymamy wzór, dyskutowany po raz pierwszy przez Bambergera[1]):



który właściwie nie jest odzwierciadleniem powyżej scharakteryzowanego pojęcia, jakie mamy o naftalinie, gdyż nie zawiera prawdziwych układów benzolowych. Zresztą wyższość wzoru pierwszego wykazał Marckwald[2]) w sposób bardzo przekonywający jeszcze w inny sposób.

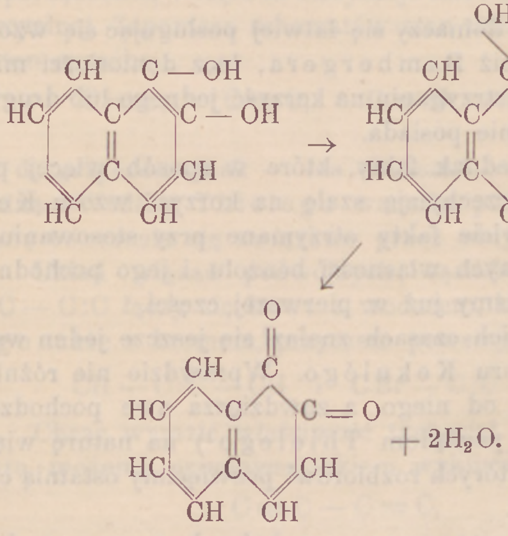
We wzorze Erlenmeyera i Graebego układy orto (2, 3) i (6, 7) różnią się od pozostałych (1, 2), (3, 4), (5, 6) i (7, 8) nietylko sposobem rozmieszczenia w cząsteczce ale oprócz tego tym, że węgle układów pierwszych połączone są z sobą zapomocą wiązań pojedyńczych, podczas gdy węgle układów pozostałych połączone są podwójnie.

---

1) Ann. 257, 1.
2) Ann. 274, 331; 279, 1.

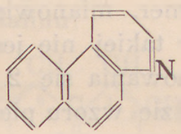
Podobnej różnicy we wzorze Bambergera nie spostrzegamy. Okazało się z prac Marckwalda, że w rzeczywistości różnice tego rodzaju w cząsteczce naftalinu dają się eksperymentalnie stwierdzić.

Wiadomo, że orto-dwuhydroksylowane pochodne szeregu aromatycznego przemieniają się pod wpływem słabych środków utleniających w o-dwuketony. 1, 2-dwuhydroksynaftalin zgodnie z tem przemienia się w 1, 2-naftochinon, lecz inny izomer, mianowicie 2, 3-dwuhydroksynaftalin do przemiany takiej nie jest zdolny. Przyczynę tego odmiennego zachowania się 2, 3-oksynaftalinu można zrozumieć na zasadzie wzoru pierwszego, podczas gdy wzór Bambergera pozostaje bez odpowiedzi. Przemianę 1, 2-dwuoksynaftalinu w 1, 2-naftochinon można sobie tłómaczyć w ten sposób, że podwójne wiązanie pomiędzy węglami 1 i 2 zostaje przerwane, jednocześnie wstępują dwie grupy hydroksylowe:

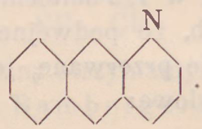


Podobna reakcya z 2, 3-dwuoksynaftalinem zajść nie może, gdyż pomiędzy węglami 2 i 3 nie mamy podwójnego wiązania.

Analogiczną wyższość wzoru Graebego poznajemy także, pragnąc wyjaśnić tworzenie się układów trójpierścieniowych z naftalinu. Przyłączenie trzeciego pierścienia następuje mianowicie tylko w pozycyi 1, 2, nie zachodzi wcale w pozycyi 2, 3 nawet w tym przypadku, gdy pozycya 1 jest zajętą przez jakikolwiek substytuent. Taki stan rzeczy stwierdzono przedewszystkiem przy syntezach naftochinolin, gdzie otrzymuje się zawsze ciała o budowie:



a nigdy o konstytucyi następującej:



Fakt ten tłómaczy się łatwiej posługując się wzorem Graebego, niż Bambergera, lecz doniosłości miarodajnej przy rozstrzyganiu na korzyść jednego lub drugiego wzoru chyba nie posiada.

Istnieją jednak fakty, które w sposób więcej przekonywujący przechylają szalę na korzyść wzoru Kekulégo, mianowicie fakty otrzymane przy stosowaniu pomiarów fizycznych własności benzolu i jego pochodnych. O nich mówiliśmy już w pierwszej części.

W ostatnich czasach znalazł się jeszcze jeden współzawodnik wzoru Kekulégo. Wprawdzie nie różni się on zasadniczo od niego, a zawdzięcza swe pochodzenie interesującym poglądom Thielego[1]) na naturę wiązań podwójnych, których rozbiorowi poświęcimy ostatnią część tego rozdziału.

Związki nienasycone, w których teorya struktury przyjmuje istnienie wiązań podwójnych odróżniają się, jak

[1]) Ann. 306, 87 (1899).

wiadomo, od związków nienasyconych przez to, że z nadzwyczajną łatwością tworzą pochodne addytywne. Dotychczasowe hipotezy, mające tłumaczyć przyczynę tego zjawiska, były mało pożyteczne, szczególniej w zastosowaniu do związków wielokrotnie nienasyconych, t. j. zawierających kilka połączeń podwójnych, jak np. kw. mukonowy lub cynamyloakrylowy. W tych przypadkach dwa wiązania podwójne giną podczas procesu addycyi, a jednocześnie powstaje jedno nowe. Zjawisko to wskazuje, że pomiędzy dwoma sąsiadującemi wiązaniami podwójnemi, w rodzaju R = R — R = R, muszą istnieć pewne stosunki szczególne. Thiele przyjmuje, że w ciałach zawierających wiązania podwójne, w rzeczywistości zachodzi łączenie się dwu atomów zapomocą jednostki wartościowości każdego z nich, że jednak w procesie tym nie zużywa się cały zasób energii, określony przez »jednostkę wartościowości«, a że przeciwnie, pewna jego część pozostaje nienaruszoną, jest do rozporządzenia, i część ta otrzymuje nazwę wartościowości parcyalnej. Zapomocą schematów stan taki można wyrazić w ten sposób:

C = C, C = O, C = N, N = N
⋮ ⋮ ⋮ ⋮ ⋮ ⋮ ⋮ ⋮

i t. d., przyczem znak ⋯ ma oznaczać ową wartość parcyalną. Według Thielego wartości parcyalne są przyczyną tworzenia się związków przez addycyę.

Układ wiązań podwójnych, sąsiadujących z sobą C:C — C:C łączy się łatwo z wodorem, a według Thielego także z bromem, przyczem powstają układy:

CH — C:C — CH i CBr — C:C — CBr.

Chcąc wyrazić właściwość tych ciał zapomocą schematu, możemy przedewszystkiem wykluczyć schemat:

C = C — C = C,
⋮ ⋮ ⋮ ⋮

albowiem prowadziłby on do związków nasyconych. Ponieważ środkowe atomy węgla nie łączą się z wodorem

(a przynajmniej bardzo trudno) w przeciwstawieniu do końcowych, więc nie mogą posiadać parcyalnych wartościowości jak te ostatnie, t. j., że uległy one wyrównaniu, okoliczność, którą można uzmysłowić przez schemat:

$$C = C - C = C.$$

Powstaje więc pewnego rodzaju nowe podwójne wiązanie, pozbawione wartościowości parcyalnych, które Thiele nazywa wiązaniem podwójnem biernem, a wyrównanie takie tłumaczy przypuszczeniem, że atomy połączone z sobą podwójnie, »naładowane są różnoimiennemi elektrycznościami i ładunki te zobojętniają się w atomach sąsiadujących z sobą«:

$$\overset{+}{C} = \overset{-}{C} - \overset{+}{C} = \overset{-}{C} \rightarrow \overset{+}{C} = C - C = \overset{-}{C}.$$

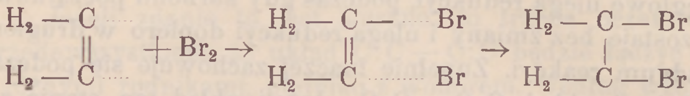
Otrzymamy słowem układ, analogiczny do układu którym się posługiwano, chcąc tłumaczyć konstytucyę magnesów zapomocą magnesów cząsteczkowych. System podobnych sąsiadujących wiązań podwójnych, z wyrównaną wartościowością parcyalną, Thiele nazywa sprzężonym.

Z chwilą, gdy na końcach takich układów nastąpi addycya, przejawia się w środkowych węglach dotąd utajony zasób energii, skutkiem czego uprzednio nieczynne wiązania podwójne otrzymują wiązania parcyalne:

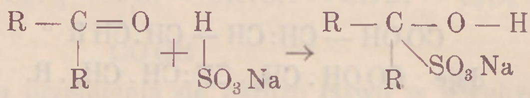
$$C = C - C = C \rightarrow \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} - C = C - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}.$$

Poglądy te stanowią rdzeń nowej teoryi i mogą być także zastosowane do innych układów sąsiadujących połączeń podwójnych, jak $O = C - C = O$ i $O = C - C = C$. Oczywista, że poglądy te mają charakter czysto hipotetyczny, a wartość ich naukową pozwolą nam osądzić liczne ich zastosowania do tłumaczenia zjawisk dotąd niedających się objąć jednolitym systemem.

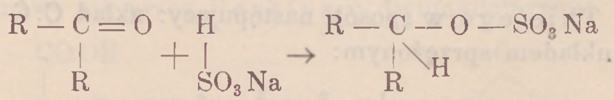
Zjawisko addycyi można sobie wyobrazić tak, że ciało ulegające addycyi zużywa naprzód parcyalne wartościowości, a później całkowite, np.:



Ponieważ pierwiastki mają niejednakową skłonność łączenia się z sobą, więc natura ich będzie miała wielki wpływ na możliwość zachodzenia reakcyi przez addycyę i na sposób addycyi. Azot np. ma małe skłonności do łączenia się z chlorowcami, skutkiem tego układ N:N łączy się z chlorowcami tylko trudno. Wodór łączy się z tlenem chętniej, niż z węglem, grupa SO_3Na łatwiej z węglem, niż z tlenem, skutkiem czego dwusiarczyny $NaHSO_3$ łączą się z ketonami według schematu:



a nie według:



Widzimy więc, że w ten sposób można tłumaczyć wiele dawniej całkiem niezrozumiałych reakcyj związków nienasyconych.

W przypadku, gdy dwa wiązania podwójne sąsiadują z sobą według schematu R:R.R:R, zachowanie się zawartych wiązań podwójnych doznaje, jak wyżej zaznaczyliśmy, szczególnej zmiany, stwierdzonej na licznych przykładach, lecz której przyczyny przedtem nie wyjaśniono.

Układ C:C — C:O wykazuje takie nienormalne zachowanie się bardzo często. Podczas gdy — C:C — nie ulega zmianie pod wpływem amalgamatu sodowego, grupa karbonilowa ketonów i aldehydów łączy się bardzo łatwo

z wodorem. Natomiast w $\alpha\beta$ nienasyconych ketonach stosunki te odwracają się pozornie.

Pod wpływem amalgamatu sodu podwójne wiązanie węglowe ulega redukcyi, podczas gdy karbonil początkowo pozostaje bez zmiany i ulega redukcyi dopiero w drugiem stadyum reakcyi. Zupełnie inaczej zachowuje się podczas redukcyi układ C:C — C:C. Jeżeli układ ten stanie się łatwo dostępnym redukcyi skutkiem obecności grupy karbonilowej, to redukcyi tej nie ulegnie podwójne wiązanie Δ^1, jak to wykazali Baeyer i Fittig, t. j. nie zajdzie przemiana następująca:

$$COOH - CH:CH.CH:CH - R \rightarrow COOH.CH_2.CH_2.CH:CHR$$

a redukcyi ulegną natomiast oba podwójne wiązania, przyczem powstaje nowe wiązanie podwójne Δ^2, które uprzednio zdawało się nie być obecnem:

$$COOH - CH:CH - CH:CHR$$
$$\text{daje} \quad COOH.CH_2.CH:CH.CH_2.R.$$

Fakt ten uderzający tłumaczy się w świetle poglądów Thielego w sposób następujący: układ C:C — C:C jest układem sprzężonym:

$$\overset{1}{C} = \overset{2}{C} - \overset{3}{C} = \overset{4}{C}$$

w którym mamy wiązania parcyalne i jedno wiązanie podwójne bierne. Addycye mogą mieć miejsce tylko na końcach układu, albowiem tylko końcowe węgle rozporządzają wartościowościami parcyalnemi. Z chwilą, gdy te ostatnie zostaną nasycone przez reakcyę addytywną, część zasobu powinowactwa atomów węgla 2 i 3, uprzednio paraliżowana przez wiązania podwójne $\overset{1}{C}:\overset{2}{C}$ i $\overset{3}{C}:\overset{4}{C}$, staje się rozporządzalną, a skutkiem tego powstaje zwykłe wiązanie podwójne pomiędzy węglami $\overset{2}{C}$ i $\overset{3}{C}$:

$$C = C - C = C \rightarrow \underset{|\atop H}{C} - C = \underset{|\atop H}{C} - C$$

Jeżeli zdanie to jest słuszne, to trzeba oczekiwać przedewszystkiem, że układ C:C — C:C będzie łączyć się z różnymi rodnikami, nietylko z wodorem, według wzoru:

$$C{:}C - C{:}C \rightarrow R - C - C = C - C - R.$$

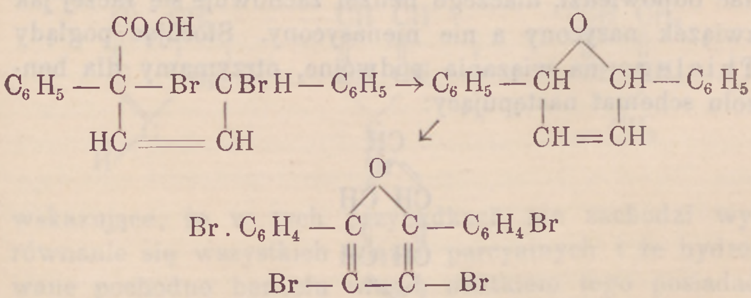
Tak jest w istocie, jak wykazały eksperymenty. Kw. fenilocynamyloakrylowy:

$$C_6H_5 - \underset{|\atop COOH}{C} = CH - CH = CH - C_6H_5$$

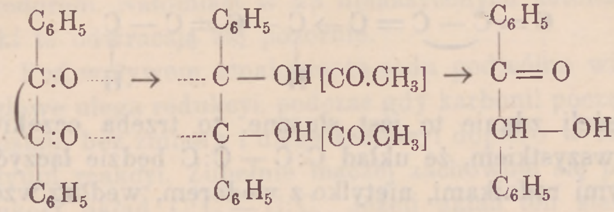
łączy się łatwo z dwoma atomami bromu. Powstający dwubromek posiada wzór:

$$C_6H_5 - \underset{|\atop COOH}{C}Br - CH{:}CH - CHBr - C_6H_5$$

albowiem przemienia się bardzo łatwo w dwuhydrodwufenilofuran, a następnie w czworobromodwufenilofuran, otrzymany też przez Perkina z dwufenilofuranu:



Zupełnie analogicznie powinien zachować się układ O:C.C:O. I w tym przypadku powinna zajść addycya do atomów końcowych, to jest atomów tlenu. Benzyl np. powinien dać jako pierwszy produkt redukcyi nienasycony glikol, który dopiero później może uledz przemianie w benzoinę:



Glikolu tego nie zdołano wyosobnić, lecz jeżeli redukcyę benzylu uskutecznimy w obecności bezwodnika octowego i kwasu siarkowego, to w istocie otrzymać można dwie bardzo trwałe stereochemiczne odmiany dwuacetyloglikolu, budowy powyżej wskazanej.

W związkach z wiązaniami podwójnemi, różnorodnemi, stwierdzono stosunki zupełnie analogiczne. Przewidywania hipotezy Thielego sprawdzają się przez eksperyment.

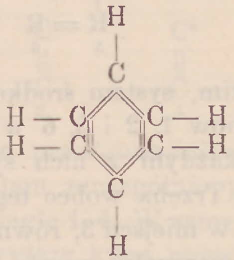
Więcej miejsca sprawom tym jednak tutaj poświęcić nie możemy, a zajmiemy się raczej zastosowaniem zasadniczych poglądów tej hipotezy do teoryi związków aromatycznych. Jak sobie przypominamy, wzór Kekulégo dla benzolu najlepiej tłumaczy syntezy benzolu i reakcye najróżnorodniejsze tego związku, nie jest jednak w stanie dać odpowiedzi, dlaczego benzol zachowuje się raczej jak związek nasycony a nie nienasycony. Stosując poglądy Thielego na wiązania podwójne, otrzymamy dla benzolu schemat następujący:



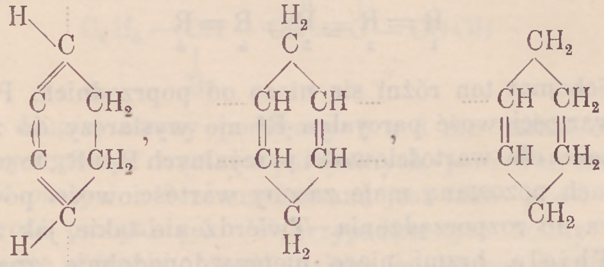
według którego benzol powinien zachowywać się jak ciało nasycone, co, jak wiemy, istotnie ma miejsce.

Ponieważ przez wyrównanie wartościowości parcyalnych pozostałe trzy wiązania podwójne również stały się nieczynnemi, otrzymamy sześć nieczynnych wiązań podwój-

nych. Wobec takiego poglądu znika różnica w położeniach orto 1, 2 i 1, 6, której następstwa teoretyczne Kekulé starał się usunąć zapomocą wielokrotnie już wspominanej hipotezy oscylacyjnej. Chcąc więc wyrazić nasycony charakter benzolu, jak również brak istnienia dwu izomerycznych o-dwusubstytuowanych pochodnych benzolu, posługiwać się można także wzorem:



Rozważając dalej wodoropochodne benzolu, to z natury rzeczy otrzymamy wzory:

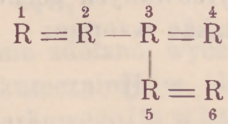


wskazujące, że w tych przypadkach nie zachodzi wyrównanie się wszystkich wiązań parcyalnych i że hydrowane pochodne benzolu muszą skutkiem tego posiadać charakter związków nienasyconych, co się potwierdza, jak wiemy, przez doświadczenia Baeyera.

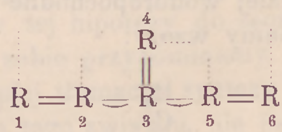
Zjawisko hydrowania kwasów benzolokarbonowych tłumaczy się zapomocą nowych poglądów Thielego również bardzo dobrze. W kwasie benzoesowym grupa CO znajduje się w nieco wyjątkowem położeniu. Mamy

tutaj system krzyżujących się wiązań podwójnych, na który naprzód musimy zwrócić baczniejszą uwagę.

Może się zdarzyć, że dwa lub więcej sprzężonych wiązań nie stanowi szeregu normalnego, lecz krzyżuje się, jak wskazuje schemat następujący:

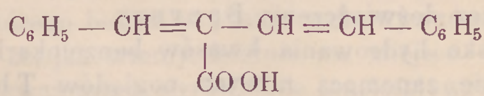


W układzie takim, system środkowy (3, 4) znajduje się względem systemów 1, 2 i 5, 6 w identycznem położeniu i tworzy w każdym z nich system sprzężonych wiązań podwójnych. Trzeba wobec tego przyjąć, że wartościowość parcyalna w miejscu 3, równoważy się zarówno przez wartościowość parcyalną węgla 5 jak i 2, czyli, że otrzymamy:

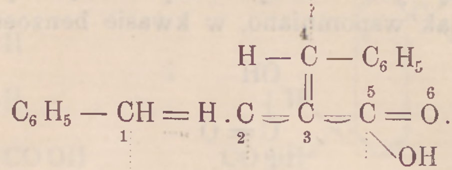


Schemat ten różni się nieco od poprzednich. Ponieważ wartościowość parcyalna R^3 nie wystarczy do zrównoważenia obu wartościowości parcyalnych R_2 i R_5, to w tych miejscach pozostaną małe zasoby wartościowości powinowactwa do rozporządzenia. Twierdzenie takie, jak mówi sam Thiele, brzmi nieco nieprawdopodobnie, znajduje jednak poparcie przy badaniu związków aromatycznych (patrz niżej chinon) i niektórych alifatycznych.

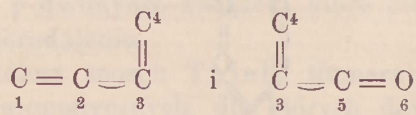
Przykład tego rodzaju uporządkowania atomów znajdujemy np. pod postacią kwasu dwubenzalopropionowego:



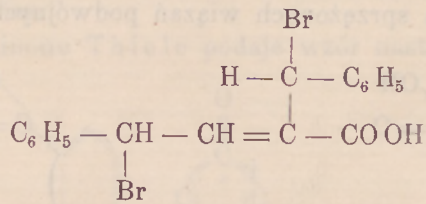
Wyrównanie wiązań parcyalnych wyraża się przez wzór następujący:



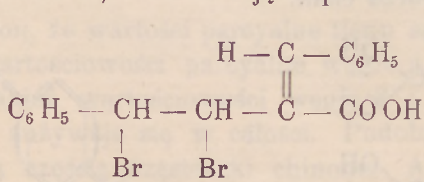
Mamy tutaj dwa sprzężone układy, mianowicie:



Brom zaatakuje przedewszystkiem układ 1, 2, 3, 4, ponieważ znajduje tam szczególnie podatne miejsce do ataku, mianowicie węgle 1, 4. W samej rzeczy przez działanie bromu na powyższy kwas powstaje dwubromek:

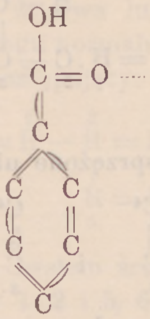


Z drugiej strony pomiędzy 2 a 3 nie zaszło całkowite wyrównanie wartości parcyalnych, ponieważ wartościowość parcyalna 3 zaangażowaną jest także przez wartościowość parcyalną 5. W przypadku tym mamy więc wyjątkowo warunki, umożliwiające powstanie dwubromku 1, 2:

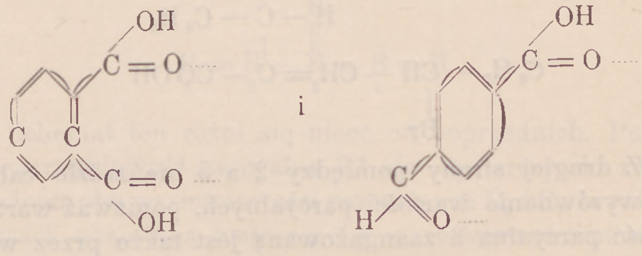


Ciała tego nie udało się wprawdzie dotychczas wyosobnić, lecz istnieją wskazówki, że tworzy się ono w istocie, że jednak ulega łatwo dalszym przemianom, wydzielając bromowodór.

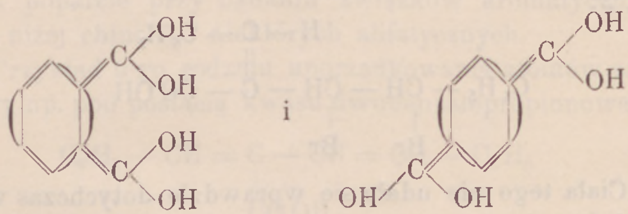
Podobny system skrzyżowanych wiązań podwójnych spotykamy, jak wspomniano, w kwasie benzoesowym:



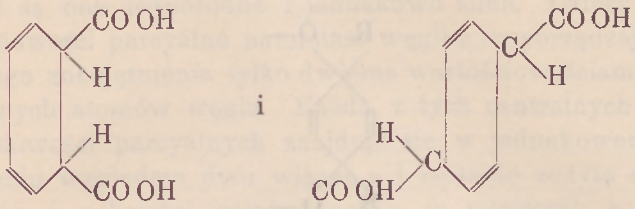
ulegnie on skutkiem tego redukcyi łatwiej, niż benzol. Kwasy dwukarbonowe, szczególnie o- i p-ftalowe posiadają tę zdolność w spotęgowanym stopniu. W związkach tych mamy system sprzężonych wiązań podwójnych pomiędzy karbonilami:



Wodór znajduje tutaj dwa miejsca przystępne do ataku i wytwarza ciała:



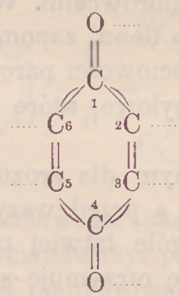
które przemienią się w:



tworzy się więc w pierwszym przypadku o-dwuhydro-a w drugim p-dwuhydro-związek, które nie ulegają dalszemu uwodorodnieniu.

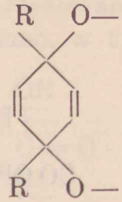
W podobny sposób Thiele tłumaczy cały szereg reakcyj ciał aromatycznych, dla których dawniej nie posiadaliśmy żadnej wskazówki. Na tem miejscu nie możemy oczywiście wdawać się w zbyt szczegółowe traktowanie poglądów tego uczonego [1]) i przegląd ich zakończymy uwagami nad reakcyami chinonu i budową wielopierścieniowych układów.

Dla chinonu Thiele podaje wzór następujący:

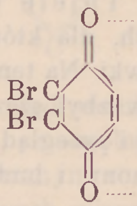


wypowiada on, że wartości parcyalne tlenu są wolne, podczas gdy wartościowości parcyalne węgla 1 zobojętniają się przez takież wartościowości węgli 2 i 6, przyczem ostatnie nie zużywają się w całości. Podobnie rzecz się ma z drugą częścią cząsteczki chinonu. Addycye więc prowadzące do ciał wzoru:

[1]) Obszerniejsze przedstawienie teoryi Thielego czytelnik znajdzie w Chem. Polskim 2, 341, 889 (1902).

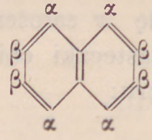


są wykluczone i będą wogóle zależne w wysokim stopniu od natury ciała, ulegającego addycyi. Chlorowce np. umieszczą się obok atomów węgli w sposób następujący:



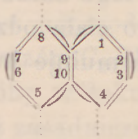
dając ciało, które nie jest zdolne do tworzenia dalszych produktów addycyi z chlorowcami. Wodór natomiast może łatwo przyłączyć się do tlenu, zapomocą pozostałych przy tym pierwiastku wartościowości parcyalnych, wytwarzając połączenie dwuhydroksylowe, które dalszym przemianom nie ulega.

Punktem wytycznym dla zrozumienia budowy wielopierścieniowych ciał, a przedewszyskiem naftalinu jest, że ciało to tworzy wogóle łatwiej produkty addycyi, niż benzol. Przez redukcyę otrzymuje się α-α-dwuhydronaftalin, przez utlenienie α-naftochinon. Zachowanie się takie tłumaczy najlepiej wzór Erlenmeyera w oświetleniu Thielego. We wzorze tym:

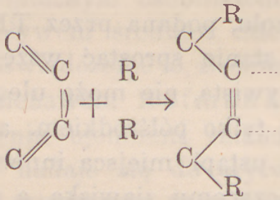


w miejscach β-atomów węgli, sąsiadujących z sobą, mamy całkowite wyrównanie wartościowości parcyalnych, ponie-

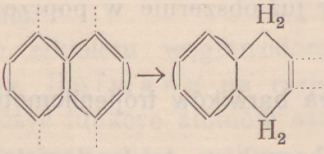
waż są one jednorodne i jednakowo silne. Cztery wartościowości parcyalne natomiast węgli α rozporządzają dla swego zobojętnienia tylko dwiema wartościowościami centralnych atomów węgla. Każda z tych centralnych wartościowości parcyalnych znajduje się w jednakowem położeniu względem dwu wiązań α i zostanie zużyta całkowicie, a zobojętni powinowactwo w miejscach α tylko częściowo. Ów mały nadmiar wartościowości parcyalnych spowoduje, że addycye będą miały miejsce właśnie w położeniu α-naftalinu:



Wyobraźmy sobie, że wodór ulega addycyi, to nieczynne podwójne wiązanie 2, 3 stanie się czynnem, jak to wykazano wyżej wogóle dla reakcyj addytywnych:



Każda z wartościowości parcyalnych w miejscach 5 i 8 może się teraz zrównoważyć przez wiązanie parcyalne węgli 9 i 10, t. j., że niehydrowany pierścień otrzymuje charakter pierścienia benzolowego. Zapomocą wzoru można to wyrazić jak następuje:

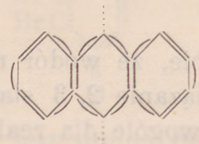


W przypadku fenantrenu mamy zupełnie analogiczny stan rzeczy. W układzie:



wartościowości parcyalne grupy środkowej CH = CH ulegają tylko częściowemu nasyceniu, a tem tłumaczy się większa zdolność tej grupy do wchodzenia w reakcye.

Co zaś do antracenu, to zwykłe formułowanie tego węglowodoru, zawierające wiązanie »para«, wskazuje na bardzo wielką trwałość tego układu. Wiadomo tymczasem, że właśnie p-węgle tego ciała odznaczają się szczególniejszą energią. Thiele formułuje budowę antracenu w sposób następujący:



Teorya benzolu, podana przez Thielego w istocie zdaje się być w stanie sprostać wszelkim wymaganiom chemicznym. Oczywista, nie może ulegać wątpliwości, że na razie jest ona tylko półśrodkiem, ale półśrodkiem pożytecznym, który ustąpi miejsca innemu schematowi, lepiej jeszcze tłumaczącemu zjawiska, a ustąpi niewątpliwie wtedy, gdy istota »wiązań« wogóle otrzyma tłumaczenie racyonalne, do czego doprowadzi z czasem rozwój teoryi o powinowactwie chemicznem.

Wzór Kekulégo, zmodyfikowany przez Thielego stoi także w zgodzie z rezultatami pomiarów fizycznych, o których mówiliśmy już obszernie w poprzednich rozdziałach.

Budowa barwików trójfenilometanowych.

Historya barwików trójfenilometanowych z wielu względów zasługuje na uwagę. Jako najwcześniejsze, z wyjątkiem fioletu Perkina, sztuczne barwiki zwracały

powszechną uwagę, poznanie ich budowy i sposobów powstawania miało więc nietylko znaczenie naukowe — technika pragnęła zdobyć najdogodniejsze metody ich otrzymywania i doskonalenia.

Badaczem, który na polu pierwszych, wstępnych badań odnośnych położył największe zasługi, był Hofmann [1]).

Barwik fuksyna, powstający pod wpływem środków utleniających na t. zw. anilinę, dawał w obecności zasad odpowiednią zasadę barwikową, zwaną rozaniliną.

Zasadę tę badano we Francyi i nadano jej wzór $C_{24}H_{10}N_2O_2$. Hofmann udowodnił jednak, że skład jej przedstawia się przez wzór $C_{20}H_{21}N_3O$, który w istocie wytrzymał wszelkie próby w toku dalszych badań. Niebawem wynaleziono też zasadnicze warunki wytwarzania się barwików z »aniliny«. Anilina używana do tych celów w technice wrzała w temp. 180—220°, nie mogła więc przedstawiać produktu czystego, a próba z rzeczywiście czystą aniliną, chemicznym osobnikiem, dała wynik ujemny, t. j. pod wpływem środków utleniających fuksyny nie wytworzyła. Doświadczenie to, zrobione w kołach technicznych, dopełnił niebawem Hofmann, innem, również w pewnem znaczeniu ujemnem, mianowicie, że para-toluidyna także nie nadaje się do wytwarzania barwika. Dopiero utlenianie mieszaniny tych dwu zasad dało Hofmanowi [2]) barwik, zwany para-rozaniliną, który okazał się homologiem niższym zwykłej rozaniliny, do wytworzenia więc której potrzebne być muszą cząsteczki trzech różnych zasad: aniliny, o- i p-toluidyny, które rzeczywiście są obecne w surowej anilinie, używanej do fabrykacyi fuksyny technicznej.

O wykrycie szkieletu węglowodorowego barwnej cząsteczki fuksyny, Hofmann na razie się nie kusił, a starał się oznaczyć funkcyę atomów azotowych i tlenu

[1]) Proc. Roy. Soc. **12**, 2 (1862).

[2]) Proc. Roy. Soc. **13**, 490 (1864).

zasady barwikowej, w czem mu pomogła ponownie technika. Badanie szczegółowe czystego barwika, którego mogła już dostarczać udoskonalona technika, przekonało, że nie zawiera on wcale tlenu, że więc zasada barwikowa przechodząc pod wpływem kwasów w barwik, obezwadnia się w myśl następującego równania:

$$C_{20}H_{21}N_3O + HCl = C_{20}H_{20}N_3Cl + H_2O.$$

Zobaczymy, że najnowsze badania Hantzscha pogląd ten nieco modyfikują, że równanie powyższe nie odzwierciadla dostatecznie dokładnie chemizmu tej reakcyi, a jest tylko wyrazem ostatniej jej fazy.

Na funkcyę atomów azotu w cząsteczce fuksyny rzuciło światło spostrzeżenie dwu chemików francuskich, Girarda i de Laira, że fuksyna ogrzewana z aniliną w obecności środków odwadniających przemienia się w barwik nowy, błękitny. Hofmann[1]), który spostrzeżenie to natychmiast podjął doszedł do wniosku, że tworzenie się błękitu anilinowego jest następstwem podstawienia wodorów grup aminowych fuksyny przez trzy rodniki fenilowe. Pragnąc jednak dokładniejsze w tym względzie otrzymać pojęcie, przedsięwziął doświadczenia, mające na celu podstawienie wodorów przez prostsze rodniki alkoholowe. W ten sposób otrzymał t. zw. fiolet Hofmanna traktując fuksynę jodkiem metylowym, który oczywiście powstać musiał przez podstawienie wodorów przez metyle. O ilości wstępujących metylów Hofmann nabrał wprawdzie pojęcia fałszywego, sądził bowiem, że nawet przy wyczerpującem metylowaniu powstają tylko trójsubstytuowane pochodne.

Większą doniosłość w sprawie badań budowy fuksyny miało spostrzeżenie Hofmanna[2]), wyzyskane jednak w sposób odpowiedni przez innych. Fuksyna daje

---

[1]) Proc. Roy. Soc. **12**, 13 (1862).

[2]) Proc. Roy. Soc. **15**, 210 (1866).

według tego z kwasem azotawym nowe ciało, które, jak to wykazali Caro i Wanklyn[1]), pod wpływem wody wrzącej przemienia się w ciało wolne od azotu, składu $C_{20}H_{16}O_3$, identyczne z kwasem rozolowym, otrzymanym przy utlenieniu technicznego fenolu. Zbadanie więc konstytucyi tego kwasu mogło rzucić dużo światła na budowę rozaniliny. Badanie warunków powstawania kw. rozolowego wykazało, że w zasadzie spełnione muszą być te same warunki, jak przy stopie fuksynowym, t. j., że chemicznie czysty fenol nie da kwasu rozolowego, że koniecznie musi być obecny także wyższy jego homolog. Wspomniani badacze wpadli na ważną w następstwa myśl, że węgle łańcuchów bocznych tych wyższych homologów są niezbędnie potrzebne do tego, aby sprzęgnąć z sobą w jakiś sposób trzy rodniki fenilowe, wytwarzając w ten sposób układy wyższego rzędu, spotykane w rozanilinie lub w kwasie rozolowym. Dalszy postęp stanowiły prace Caro i Graebego[2]), jak również Dalea i Schorlemmera[3]), na zasadzie których można było wyciągnąć wniosek, że zarówno fuksyna jak i kwas rozolowy są pochodnemi węglowodoru, zawierającego 22 atomy węgla. Prace te jednak, nie dające zresztą zupełnie dowodów ścisłych, stawały się zaledwie oderwanymi przyczynkami wobec fundamentalnych badań Fischerów, którym udało się w przeciągu niezmiernie krótkiego czasu wyświetlić budowę rozaniliny w sposób nader ścisły[4]). Oparli się oni na wyżej przytoczonem spostrzeżeniu Hofmanna, Caro i Wanklyna, że fuksyna reaguje z kwasem azotawym wytwarzając dwuazozwiązek. Ostatni gotowany z alkoholem przemienił się w węglowodór $C_{20}H_{18}$. Na zasadzie tego rezultatu można było z całą

[1]) Proc. Roy. Soc. **15**, 210 (1866).
[2]) Ann. **179**, 184 (1875).
[3]) J. chem. Soc. **1873**, 434, **1879**, 148, 562.
[4]) Ber. **9**, 891 (1876).

pewnością zawnioskować, że trzy atomy azotu fuksyny wchodzą w skład trzech pierwszorzędowych grup aminowych, w których każda ulegać może dwuazowaniu i następnie podstawieniu przez atom wodoru. Co zaś do natury węglowodoru $C_{20}H_{18}$, to na razie pojęcia o niej sobie nie wyrobiono. Sprawa wyjaśniła się dopiero, gdy tę samą reakcyę zastosowano do fuksyny prostszej, odkrytej przez Hofmanna i Rosenstiela, przy ultenianiu mieszaniny aniliny i paratoluidyny, t. zw. parafuksyny. Z tego barwika otrzymano węglowodór, którego skład odpowiadał wzorowi $C_{19}H_{16}$ i który okazał się pod każdym względem identycznym z trójfenilometanem, budowy:

$$HC\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases}.$$

Nic więc nie mogło stać na przeszkodzie przypuszczeniu, że węglowodór $C_{20}H_{18}$, podstawa fuksyny zwykłej, jest homologiem trójfenilometanu np. dwufenilotolilometanem, przypuszczenie stwierdzone niezbicie przez porównanie węglowodoru tego z dwufenilotolilometanem, otrzymanym syntetycznie.

Pochodzenie fuksyn od trójfenilometanu względnie jego homologów udało się następnie udowodnić rekonstrukcyą tych barwików, wychodząc z węglowodorów. Postępowano w sposób następujący:

Trójfenilometan poddano działaniu kwasu azotowego, przyczem otrzymano trójnitro-trójfenilometan:

$$CH\begin{cases} C_6H_4 - NO_2 \\ C_6H_4 - NO_2 \\ C_6H_4 - NO_2 \end{cases}$$

(przypuszczenie, że grupy nitrowe wstąpiły do trzech poszczególnych rodników fenilowych jest na razie dowolne). Redukując trójnitrotrójfenilometan otrzymano następnie trójaminotrójfenilometan:

$$CH\begin{array}{l} \diagup C_6H_4 - NH_2 \\ - C_6H_4 - NH_2, \\ \diagdown C_6H_4 - NH_2 \end{array}$$

który pod wpływem środków słabo utleniających przemieniał się w związek hydroksylowy. Położenie grupy hydroksylowej nie mogło być wątpliwe, gdyż w układzie tak pomyślanym, jak to odźwierciadla wzór powyższy tylko wodór przyczepiony do węgla metanowego jest zdolny do podobnego utleniania. Produktem więc utlenienia powyższego trójaminowego połączenia musi być karbinol budowy:

$$C\begin{array}{l} \diagup C_6H_4 - NH_2 \\ - OH \\ \diagdown C_6H_4 - NH_2 \\ \quad C_6H_4 - NH_2 \end{array}.$$

Związek ten okazał się identycznym z t. zw. zasadą barwikową, ciałem bezbarwnem, otrzymanem przez działanie silnych zasad, jak wodzian sodowy, na sole parafuksyny. Działając na tę zasadę kwasami, np. chlorowodorowym, otrzymuje się, jakto już znalazł Hofmann, ciało wolne od tlenu, w myśl następującego równania:

$$(C_6H_4 . NH_2)_3 C - OH + HCl = H_2O + (C_6H_4 NH_2)_3 C . Cl.$$

Zapomocą wzoru konstytucyjnego E. i O. Fischerowie ciało ostatnie, barwik właściwy, przedstawiają tak:

$$C\begin{array}{l} \diagup C_6H_4 - NH_2 \\ - C_6H_4 - NH_2, \\ \diagdown C_6H_4 - NH . HCl \end{array}$$

dając mu pierwszeństwo nad wzorem, na pierwszy rzut oka naturalniejszym, wypływającym z równania następującego:

$$C\begin{array}{l} \diagup C_6H_4 . NH_2 \\ - C_6H_4 - NH_2 \\ \diagdown C_6H_4 . NH_2 \\ \diagdown OH \qquad + HCl \end{array} = C\begin{array}{l} \diagup C_6H_4 - NH_2 \\ - C_6H_4 - NH_2 + H_2O. \\ \diagdown C_6H_4 - NH_2 \\ \diagdown Cl \end{array}$$

Przeciwko temu wzorowi ostatniemu przemawia według Fischerów dawniejsze spostrzeżenie Müllera, że fuksyna, przyłącza z łatwością cyanowodór, przetwarzając się w bardzo trwałe połączenie, zawierające trzy grupy aminowe pierwszorzędowe, którego własności przemawiają za budową w myśl wzoru:

$$C \begin{cases} C_6H_5 - NH_2 \\ C_6H_5 - NH_2 \\ C_6H_5 - NH_2 \\ CN \end{cases}.$$

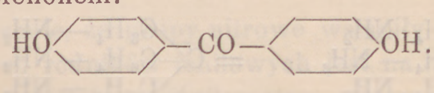
Mechanizm wytwarzania się tego ciała z parafuksyny można przedstawić bardzo łatwo zapomocą wzoru chinoidowego dla parafuksyny, wzór zaś drugi wyżej wspomniany zadowolnić pod tym względem nie może:

$$C \begin{cases} C_6H_4 - NH_2 \\ C_6H_4 - NH_2 \\ C_6H_4 - NH - Cl + HCN \end{cases} = HCl + C \begin{cases} C_6H_4 - NH_2 \\ C_6H_4 - NH_2 \\ C_6H_4 - NH_2 \\ CN \end{cases}$$

Nim przejdziemy do omówienia najnowszych spostrzeżeń, z których nie wszystkie potwierdzają pierwotny wzór Fischerów, musimy zająć się jeszcza dowodami podziału grup aminowych pomiędzy trzy rodniki fenilowe i rozstrzygnięciem położenia ich wewnątrz układów fenilowych.

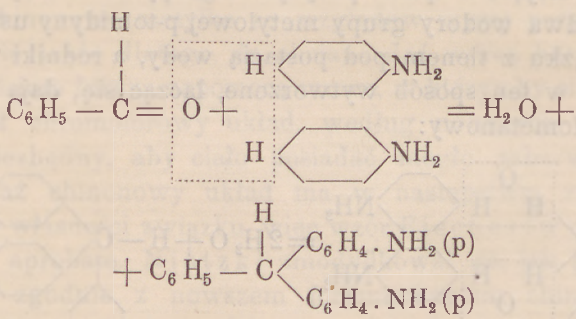
Pierwsze dowody w tym kierunku dali Graebe i Caro[1]).

Parafuksyna daje za pośredinctwem reakcyi dwuazowej ciało trójhydroksylowe, analogiczne do kwasu rozolowego, t. zw. aurynę, która pod wpływem pary przegrzanej rozszczepia się, dając ciało identyczne z para-dwuhydroksybenzofenonem:



[1]) Ber. 11, 1348 (1878).

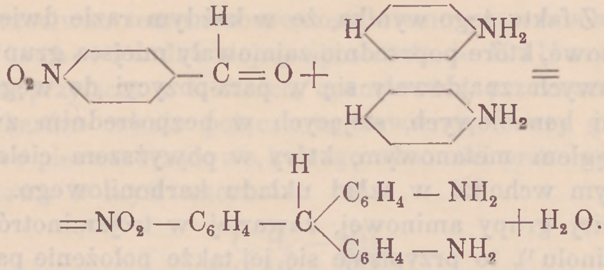
Z faktu tego wynika, że w każdym razie dwie grupy aminowe, które poprzednio zajmowały miejsca grup hydroksylowych znajdowały się w para-pozycyi do węgli pierścieni benzolowych, stojących w bezpośrednim związku z węglem metanowym, który w powyższem ciele ketonowym wchodzi w skład układu karbonilowego. Co do trzeciej grupy aminowej, zawartej w trójaminotrójfenilokarbinolu[1]), to przypisuje się jej także położenie para, ale choć przypuszczenie to jest prawdopodobne, ściśle udowodnionem nie zostało. Wnioskuje się tutaj przez analogię na zasadzie następujących faktów: kondensując anilinę z aldehydem benzoesowym otrzymuje się dwuaminotrójfenilometan, w którym grupy aminowe także zajmują pozycyę para, albowiem utworzoną pochodną trójfenilometanową można również przemienić w paradwuhydroksybenzofenon. Kondensacya wspomniana odbywa się więc tak:



Jeżeli teraz zamiast aldehydu benzoesowego użyjemy w powyższej reakcyi aldehydu para-nitro-benzoesowego, to możemy przypuścić, że kondensacya również odbędzie się w para pozycyi:

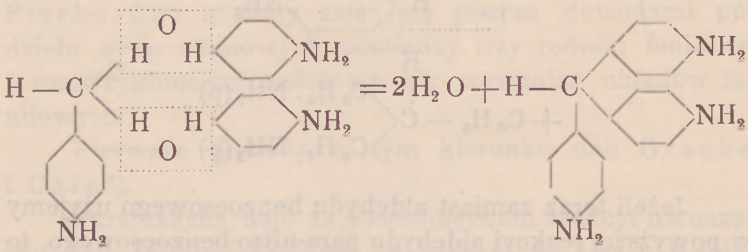
---

[1]) Ber. 13, 2204 (1880).



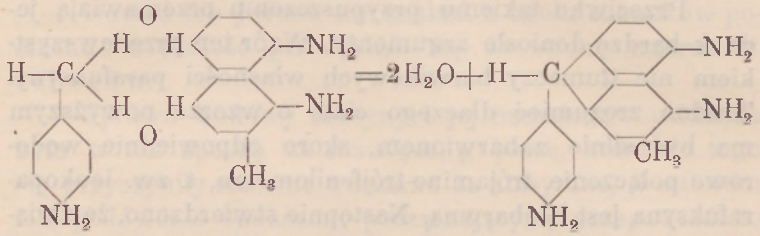
Wytworzony p-dwuamino-p-nitro-trójfenilometan daje przy redukcyi p-trójamino-trójfenilometan, który po utlenieniu i działaniu kwasem solnym przemienia się w parafuksynę.

Wytwarzanie się fuksyny i para-fuksyny w technice może być teraz, po poznaniu budowy tych ciał, łatwo wytłumaczone. Parafuksyna wytwarza się przy utlenieniu dwu cząsteczek aniliny i jednej cząsteczki paratoluidyny; wodory stojące w »para« pozycyi do grupy aminowej w anilinie i dwa wodory grupy metylowej p-toluidyny ustępują w związku z tlenem pod postacią wody, a rodniki nienasycone, w ten sposób wytworzone, łącząc się, dają układ trójfenilometanowy:



Stosując przy powyższej syntezie o-toluidynę zamiast p-toluidyny nie zachodzi wytwarzanie się pochodnej trójfenilometanowej, jeden dowód więcej, że grupy aminowe w parafuksynie znajdują się w para pozycyi, albowiem grupa metylowa stojąc w pozycyi orto do grupy aminowej, nie może dać węgla metanowego. Jeżeli natomiast utlenia się mieszaninę aniliny, p-toluidyny i o-toluidyny

powstaje fuksyna zwykła, a o-toluidyna w tym przypadku odgrywa poprostu rolę zasady pierwszorzędowej, w której, podobnie jak w anilinie, pozycya w położeniu para jest wolną:



Wreszcie, utlenianie samej p-toluidyny nie może dać pochodnych trójfenilometanowych, gdyż miejsca para względem grup aminowych są zajęte.

Wzór Fischerów dla fuksyny i pararozaniliny uległ nieznacznej zmianie z chwilą, gdy zmienił się pogląd na budowę chinonów wogóle. We wzorze tym przyjęto wiązanie chinonowe nietylko ze względów wyżej przytoczonych, ale także dlatego, że chciano dać wyraz barwnym własnościom fuksyn zapomocą wzoru, w którymby się uwidaczniał chromoforowy układ, według nowszych poglądów niezbędny, aby ciało posiadać mogło zabarwienie. Ponieważ chinonowy układ ma w następstwie zawsze barwne własności związku, więc wzór Fischerów ogólną znalazł aprobatę. Nietzki zmodyfikował go, jak powiedziano, zgodnie z nowszem formułowaniem chinonów. W interpretacyi tej parafuksyna ma wzór:

$$C \begin{cases} C_6H_4 - NH_2 \\ C_6H_4 - NH_2 \\ C_6H_4 = NH \, . \, HCl \end{cases}$$

Poglądowi temu sprzeciwił się jedynie Rosenstiel[1]). Według niego fuksyna jest eterem kwasu chlorowodorowego i trójamino-trójfenilokarbinolu, albo — co wychodzi na to samo — trójamino-trójfenilo-chlorometanem:

---

[1]) Bull. Soc. [3] 9, 117 (1893).

$$C \begin{cases} C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_4 . NH_2 . \\ C_6H_4 . NH_2 \\ Cl \end{cases}$$

Przeciwko takiemu przypuszczeniu przemawiają jednak bardzo doniosłe argumenty. Wzór ten przedewszystkiem nie tłumaczy barwikowych własności parafuksyny. Trudno zrozumieć dlaczego ciało o wzorze powyższym ma być silnie zabarwionem, skoro odpowiednie wodorowe połączenie, trójamino-trójfenilometan, t. zw. leukoparafuksyna jest bezbarwną. Następnie stwierdzono, że związek, któremu bez żadnej wątpliwości odpowiada wzór:

$$C \begin{cases} C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_4 . NH_2 , \\ C_6H_4 . NH_2 \\ CN \end{cases}$$

jest również zupełnie bezbarwny, czyli, że przyjmując wzór Rosenstiehla należałoby własności barwne parafuksyny i fuksyn wogóle sprowadzać do atomu chlorometanowego — tłumaczenie naogół bardzo nieprawdopodobne. Nadomiar Miolatti[1]) badał przewodnictwo wodnych roztworów parafuksyny i przekonał się, że są one względnie dobrymi przewodnikami. Fakt stojący w zgodzie z wzorem, przypisującym temu barwikowi charakter soli, przeczący zaś wzorowi Rosenstiehla, który umieszcza atom chloru w takiej pozycyi, że o odszczepieniu go w formie jonu, na zasadzie istniejących analogij, mowy być nie mogło. Rosenstiehl[2]) wszelako za wygrane nie dawał; na poparcie swego poglądu przytacza spostrzeżenie, że parafuksyna przyłącza trzy cząsteczki chlorowodoru, której to zdolności wzór Fischerów nie przewiduje, a którą można tłumaczyć wzorem Rosenstiehla, w którym przyjmuje się trzy wolne grupy aminowe:

---

[1]) Ber. **26**, 1788 (1893).

[2]) Bull. Soc. [3] **17**, 373, (1897).

$$C \begin{cases} C_6H_4 . NH_2 . H\,Cl \\ C_6H_4 . NH_2 . H\,Cl . \\ C_6H_4 . NH_2 . H\,Cl \\ Cl \end{cases}$$

Dowód ten jednak nie znalazł u ogółu chemików posłuchu, większość przechylała się na stronę wzoru Fischerów.

Sprawa budowy fuksyny i jej homologów uważana była w ten sposób za rozwiązaną, prace, które do tego się przyczyniły słusznie uważano za klasyczne, a autorom ich, podówczas badaczom początkującym, przepowiadano przyszłość naukową świetną, przepowiednie, które też ziściły się całkowicie. Jak ostrożnym jednak trzeba być w ocenie ostatecznej wartości wzorów budowy, bez względu na mistrzostwo prac eksperymentalnych — stanowiących ich podstawę — tego dowodem jest historya ostatnich kilku lat chemii organicznej.

Przedewszystkiem na wzmiankę zasługuje spostrzeżenie Hantzscha i Osswalda, które wskazuje, jak to już wyżej zaznaczyliśmy, na to, że przemiana parafuksyny w trójamino-trójfenilokarbinol nie odbywa się według prostego, wyżej podanego, schematu. Karbinol występuje tutaj jako produkt przemiany międzycząstkowej zasady czwartorzędowej, amonowej. Trójamino-trójfenilokarbinol jest wobec tego pseudozasadą [1]), a przemianę fuksyny w karbinol ten formułować należy tak:

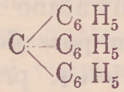
$$C \begin{cases} C_6H_4 - NH_2 \\ C_6H_4 - NH_2 \\ C_6H_4 = NH + Na\,OH \\ \quad\quad\;\; \diagdown \\ \quad\quad\;\; H\,Cl \end{cases} = Na\,Cl + C \begin{cases} C_6H_4 - NH_2 \\ C_6H_4 - NH_2 \\ C_6H_4 = N - H \\ \quad\quad\quad\;\; \diagdown \\ \quad\quad\quad\;\; H\,OH \end{cases} \swarrow$$

$$C \begin{cases} C_6H_4 - NH_2 \\ C_6H_4 - NH_2 \\ C_6H_4 - NH_2 \\ OH \end{cases}$$

---

[1]) Porównaj rozdział o tautomeryi.

Rozumowanie to jest, oparte jak widzimy, na wzorze Fischerów i sprawy budowy fuksyny bezpośrednio nie dotyczy. Donioślejsze były badania Gomberga[1]), których wyniki są wogóle wielką niespodzianką dla chemików. Badacz ten doszedł na mocy całego szeregu spostrzeżeń do wniosku, że ciało wytworzone przez działanie t. zw. srebra cząsteczkowego, cynku albo rtęci, w nieobecności powietrza na trójfenilochlorometan w roztworze benzolowym, jest trójfenilometylem:



a więc »rodnikiem« wolnym, którego analogów szukano nadaremnie w innych działach chemii organicznej.

Trójfenilometyl zachowuje się zupełnie jak pierwiastek dodatni, łączy się chciwie z tlenem dając nadtlenek, z chlorowcami daje chlorowco-trójfenilometany, które zachowują się na podobieństwo soli. Trójfenilochlorometan np. łączy się z chlorkiem glinowym dając sól podwójną $(C_6H_5)_3.CHCl.AlCl_3$. Związek ten można więc też nazwać chlorkiem trójfenilometylu, a nazwa ta jest tem bardziej uzasadnioną, że ciało to rozpuszczone w jonizujących rozpuszczalnikach przewodzi prąd elektryczny, ulega więc rozkładowi na jony. Fakt ten można zresztą stwierdzić także jakościowo. Trójfenilometyl w stanie stałym jest bezbarwny, podobnie też bezbarwnym jest chlorek trójfenilometylu rozpuszczony w niedysocyujących rozpuszczalnikach, natomiast roztwór w płynnym bezwodniku siarkawym jest zabarwiony na żółto, tak samo jak roztwory trójfenilometylu, w których Gomberg przyjmował istnienie pseudojonów $(C_6H_5)_3.\overset{+}{C}$ i $(C_6H_5)_3.\overset{-}{C}$. Wielką zdolność do reagowania wogóle żółtych roztworów chlorku trójfe-

[1]) Ber. **33**, 3150 (1900). Am. Chem. Journ. **25**, 317. Ber. **34**, 2726 (1901). Ber. **35**, 1822, 2397, 3914 (1902).

nilometylu tłumaczyć więc można obecnością w nich wolnych jonów trójfenilometylu. Tłumaczenie powyższe napotyka jednak na pewne trudności. Doświadczenie dotychczasowe zmusza do przypuszczenia, że barwność związku posiadać musi pewną konstytucyjną przyczynę, a tej w układzie:

$$C \begin{cases} C_6\,H_5 \\ C_6\,H_5\,, \\ C_6\,H_5 \end{cases}$$

w którym węgiel odgrywa rolę trójwartościowego pierwiastka nie widzimy. Badania jednak nowe w tym kierunku, Baeyera i Villigera[1]) wykazały, że barwność związku nie koniecznie jest uwarunkowana specyficzną grupą chromoforową, a przeciwnie, w niektórych przypadkach, zabarwienie, występuje jako własność całej cząsteczki, własność, która otrzymała nazwę halochromii. Do ciał tego rodzaju Gomberg zalicza także trójfenilometyl.

Badania te, których wszystkich wyników tutaj poruszyć nie możemy, mogą oczywiście odegrać znaczną rolę przy ocenie wzorów dla fuksyny, walczących o pierwszeństwo. W świetle ich, wzór Rosenstiehla jednak nie wydaje się tak bardzo niedorzecznym. Zarzuty np. oparte na doświadczeniach Miolattiego, upadają wobec rezultatów, otrzymanych przy badaniu przewodnictwa chlorku trójfenilometylu, podobnie też brak grupy chromoforowej w układzie:

$$C \begin{cases} C_6\,H_4 - NH_2 \\ C_6\,H_4 - NH_2 \\ C_6\,H_4 - NH_2 \end{cases}$$

decydującym być nie może, wobec nowych poglądów na t. zw. halochromię, wreszcie mniej znaczącym jest także porównanie odmiennego zachowania się wogóle cyanotrójamino-trójfenilometanu w porównaniu z parafuksyną,

---

[1]) Ber. 35, 1190 (1902). Ob. także Gomberg Ber. 35, 2402 (1902).

gdyż cyanowe to połączenie nie ma charakteru soli i z ługami nie daje karbinolowego połączenia. Najsilniejszym argumentem przeciwko wzorowi Rosenstiehla byłaby wobec tego tylko ta okoliczność, że przemiana parafuksyny w karbinol, pod wpływem ługu sodowego, nie jest momentalną, jaką powinnaby być, gdyby reakcya ta była reakcyą li tylko jonową w myśl równania:

$$(NH_2 . C_6 H_4)_3 . \overset{+}{C} . \overset{-}{Cl} + \overset{+}{Na} . \overset{-}{OH} = (NH_2 C_6 H_4)_3 . C . OH + Na\,Cl$$

a przeciwnie wymaga pewnego, bardzo krótkiego wprawdzie, okresu czasu.

Historya badań budowy najstarszych barwików dziś więc nie może być uważaną za zamkniętą, jak zresztą żadnego działu chemii organicznej. W miarę postępu teoryi budowy związków wogóle, problematy rzekomo załatwione, odłożone ad acta, stają się ponownie żywotnymi.

Teorya węgla asymetrycznego.

Teorya struktury, wyrosła na gruzach teoryi typów i rodników, przez pewien czas niepodzielna władczyni w chemii organicznej, w miarę postępu badań eksperymentalnych, okazała podobne braki jak teorye przez nią pokonane. Braki jej miały jednak charakter całkiem odmienny od tamtych. Gdy chodziło tylko o najlepsze przedstawienie zapomocą schematów w płaszczyźnie wzajemnego stosunku niezliczonych izomerów, teorya t. zw. strukturalna okazała się wyższą od wszelkich poprzednich. Okazało się jednak niebawem, że wzory jej nie wystarczają. Oczywista rzecz, że już twórcy schematów strukturalnych nie widzieli w nich doskonałości, opierając się na teoryi atomistycznej musieli przyznać, że, teoretycznie rzecz biorąc, wzory ich nie mogą przedstawić

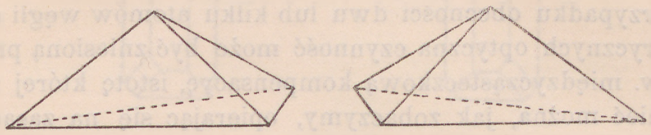
wszystkich stosunków współzależności przestrzeniowej pomiędzy atomami, ale dopóki siła faktów nie parła ich w kierunku rozszerzenia poglądów swoich, rozszerzenia tego nie uczynili; nie uczynili tego nawet pomimo istnienia już izomeryj, różnicy których schematycznie wyrazić nie mieli możności. Na usprawiedliwienie ówczesnych teoretyków przytoczyć można jednak tę okoliczność łagodzącą, że wzory strukturalne w mniemaniu ich miały tłumaczyć jedynie chemiczne zachowanie się ciał, nie mogły ich zdaniem kusić się o tłumaczenie także własności fizycznych i zaliczali wspomniane przypadki do rzędu izomeryj fizycznych, któremi się dalej nie zajmowali. Poznano jednak fakty, które parły ku rozszerzeniu dawniejszych poglądów, następstwem czego było stworzenie t. zw. stereochemii, uzupełniającej dawniejszą chemię strukturalną, bez zdobyczy teoretycznych której, praca zdobywcza eksperymentalna w niejednej gałęzi chemii syntetycznej byłaby, jak teraz wiemy, niemożliwą.

Pierwszym bodźcem w kierunku poważniejszego traktowania możliwości wzorów przestrzeniowych były prace Wislicenusa nad kwasami mlecznymi. Badacz ten doszedł do wniosku, że zwykły kwas mleczny i t. zw. paramleczny są w znaczeniu strukturalnem identyczne i wypowiedział był zdanie, »że fakty zmuszają nas do tłumaczenia różnic w cząsteczkach ciał izomerycznych, posiadających identyczne wzory skruturalne, różnem przestrzeniowem położeniem ich atomów«. Przeglądając wzory strukturalne tych ciał, które występują pod postacią t. zw. izomerów fizycznych, jak np. w przypadku kwasów prawo- i lewo-skrętnego winnego albo mlecznego, zauważono przedewszystkiem, że odznaczają się one pewną osobliwością, mianowicie, że zawierają atom węgla, połączony z czterema różnymi rodnikami. Z chwilą gdy osobliwość ta, przez przemiany dokonane w cząsteczce, znika, t. j. gdy chociażby tylko dwa rodniki albo atomy w układzie

takim stają się identyczne, otrzymane ciała nie występują pod postacią izomerów fizycznych. Fakt ten można łatwo zrozumieć, jeżeli uwzględnimy przestrzeniowy układ atomów w cząteczce i jeżeli zgodzimy się na pewien pogląd na powinowactwo chemiczne, wypowiedziany przez van't Hoffa[1]. Badacz ten idąc śladami wielkiego badacza francuskiego Bertholleta utożsamił powinowactwo chemiczne z ciążeniem ogólnem, którego działanie w świecie cząsteczkowym może być wprawdzie nieco odmienne, może być np. zależne nietylko od masy i oddalenia, ale i od kształtu oddziaływujących na siebie cząsteczek. Wychodząc z założenia, że cztery atomy wodoru w cząsteczce metanu są w znaczeniu chemicznem identyczne van't Hoff wyobraża sobie budowę cząsteczki metanu w ten sposób, że cztery atomy wodoru znajdują się w jednakowych odstępach od atomu węgla, w położeniu symetrycznem. Figura geometryczna, powstająca przez połączenie liniami punktów, wyobrażających atomy wodoru, będzie tetraedr symetryczny. Podobną też formę otrzymamy dla każdego innego połączenia atomu węgla z 4-ma jednakowymi atomami albo grupami atomowemi z tą tylko różnicą, że, jeżeli zgodzimy się wyobrazić sobie siłę przyciągania atomu wodoru przez atom węgla długością przypuśćmy 10 mm., to przyciąganie pomiędzy innym elementarnym atomem a węglem wyrażać się będzie przez długość większą lub mniejszą, czyli, że otrzymany tetraedr różnić się będzie od pierwszego rozmiarami. Odmiennie będzie przedstawiać się rzecz w przypadku, gdy z węglem połączone są cztery różne atomy lub grupy atomowe. Przyciągać się one będą przez atom węgla niejednakowo i chcąc wyrazić tę okoliczność graficznie, zrobimy odstępy tych atomów od węgla niejednakowe, a otrzymana figura stereometryczna, przedstawiać będzie tetraedr nieregu-

[1] La chimie dans l'espace 1873. Najnowsze wydanie; Die Lagerung der Atome im Raume. 1894.

larny. Każdemu jednak tetraedrowi nieregularnemu odpowiada inny, różniący się od poprzedniego wręcz przeciwnym układem płaszczyzn, jak to uwidocznią figury następujące:



których nałożyć w żaden sposób na siebie nie można, które więc stoją w takim stosunku do siebie jak przedmiot do obrazu swego w zwierciadle. Z tego wypływa, że cząsteczce, zawierającej węgiel połączony z czterema różnymi atomami lub grupami atomowemi, odpowiadają zawsze dwie konfiguracye, które reprezentować będą budowę przestrzeniową dwu cząsteczek, zawierających te same atomy i w jednakowy sposób połączone, które jednak w znaczeniu powyższem geometrycznem nie będą zbudowane w sposób identyczny, a więc będą należeć do dwu różnych ciał. Układy powyższe geometryczne, przedstawiające połączenia węgla z czterema różnymi atomami lub grupami atomowemi, odznaczają się jedną cechą znamienną, mianowicie są w znaczeniu geometrycznem niesymetryczne (asymetryczne), przedstawiają cząsteczki enantiomorficzne, dające się porównać z enantiomorficznymi kryształami. Ze względu na formalne podobieństwo tych pojęć i ze względu na fakt, że asymetryczność w kryształach powoduje własność takich kryształów skręcania płaszczyzny polaryzowanego światła, można było się spodziewać, że związki organiczne, zawierające węgiel t. zw. asymetryczny, t. j. związany z czterema różnymi atomami albo grupami, skręcać będą płaszczyznę polaryzowanego światła i że związki tego rodzaju występować będą w dwu odmianach izomerycznych, z których jedna skręcać będzie płaszczyznę polaryzowanego światła w prawą stronę,

a druga o tyleż stopni w lewą. Przewidywania te sprawdziły się w istocie. Przekonano się, że związki, których wzory strukturalne zawierają jeden atom węgla asymetrycznego zawsze są optycznie czynne, o ile nie są związkami racemicznymi, o których później będzie mowa; w przypadku obecności dwu lub kilku atomów węgli asymetrycznych optyczna czynność może być zniesioną przez t. zw. międzycząsteczkową kompensacyę, istotę której zrozumieć można, jak zobaczymy, opierając się na zasadniczem założeniu o optycznem oddziaływaniu węgla asymetrycznego.

Istnieją jednak także fakty, które wskazują że obecność węgla asymetrycznego nie jest koniecznie potrzebną do nadania ciału optycznej czynności, lecz analiza odnośnych wzorów pouczy, że mamy do czynienia w tych przypadkach z asymetryą całej cząsteczki, na karb której wspomnianą własność optyczną zaliczyć musimy, od której własność tę czynił zależną już Pasteur[1]) w klasycznych swych pracach nad kwasami winnymi.

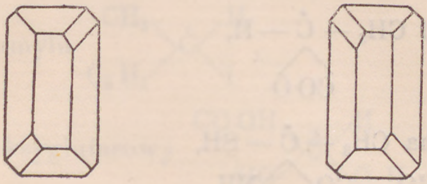
Jak z powyżej powiedzianego wypływa, optycznie czynne ciała występować muszą zawsze w dwu odmianach izomerycznych. Odmiany te nazwano w ostatnich czasach trafnie antimerami. Pod względem fizycznym nie różnią się one wcale od siebie, oprócz różnego wpływu na płaszczyznę polaryzowanego światła; ciężar właściwy, punkt wrzenia lub krzepnięcia, ciepło parowania lub topnienia, są w obu razach identyczne, podobnie jak i chemiczne zachowywanie się.

Różnica występuje tylko jeszcze w formach krystalicznych obu antimerów i fizyologicznem zachowywaniu się. Antimery, zawdzięczając swą izomeryą węglowi asymetrycznemu, krystalizują się w formach enantiomorficznych, zgodnie z enantiomorfią budowy ich cząsteczek, jak

---

[1]) Leçons de Chimie **1860**, 25. Porównaj: Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften. Nr. 28 (1891),

to uwidaczniają rysunki kryształów soli amonowych lewo- i prawo-skrętnego kwasu jabłkowego:



Pod względem fizyologicznym antimery mogą wykazywać różnice, które sprowadzać można prawdopodobnie do faktu ogólnie stwierdzonego, że zachowanie się antimerów względem innych ciał asymetrycznych nie jest jednakowe. Ponieważ w organizmach żyjących ciała asymetryczne odgrywają ważną rolę i w procesach życiowych stykają się przy przeobrażeniu z ad hoc wprowadzonymi antimerami, więc różne zachowanie się ostatnich w takich warunkach jest zrozumiałe.

Na poparcie powyższych wywodów przytoczymy przedewszystkiem szereg ciał, których wzory strukturalne zawierają atom węgla asymetrycznego, i które, jak się przekonano, są optycznie czynne. Węgle asymetryczne oznaczono gwiazdkami[1]).

Glikol propylenowy $CH_3 — \overset{*}{C} — H$,
$CH_2 \diagup \diagdown OH$
$|$
OH

Tlenek propylenowy $CH_3 — \overset{*}{C} — H$,
$| \rangle O$
CH_2

[1]) Dodać należy, że jednocześnie niemal z van'tHoffem na zależność zjawiska czynności optycznej od obecności węgla asymetrycznego wskazał Le Bel. C. r. **1892**, 306. Bull. de la Soc. Chim. Mai et Aaût **1892**, Nov. **1874**.

Kwas etylidenomleczny $CH_3 - \overset{*}{C} - H,$
$COOH \diagup \; \diagdown OH$

Laktyd $CH_3 - \overset{*}{C} - H,$
$\diagup \; \diagdown$
$CO\,O$

Cysteina $CH_3 - \overset{*}{C} - SH,$
$HO - CO \diagup \; \diagdown NH_2$

Kwas glicerynowy $CH_2 - OH,$
$|$
$OH - \overset{*}{C} - H$
$|$
$CO\,OH$

Alkohol butylowy $CH_3 - \overset{*}{C} - H,$
$C_2H_5 \diagup \; \diagdown OH$

Kwas oksymasłowy $CH_3 - C - H,$
$CH_2 \diagup \; \diagdown OH$
$|$
$CO\,OH$

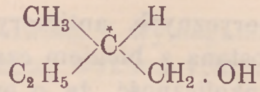
Kwas jabłkowy $CO\,OH - \overset{*}{C} - H,$
$CH_2 \diagup \; \diagdown OH$
$|$
$CO\,OH$

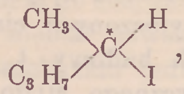
Kwas chlorobursztynowy $CO\,OH - \overset{*}{C} - H,$
$HO\,CO - CH_2 \diagup \; \diagdown Cl$

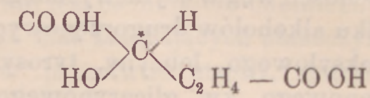
Kwas asparaginowy $CO\,OH - \overset{*}{C} - H,$
$HO.CO - CH_2 \diagup \; \diagdown NH_2$

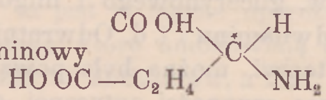
Asparagina $CO\,OH - \overset{*}{C} - H,$
$NH_2.CO.CH_2 \diagup \; \diagdown NH_2$

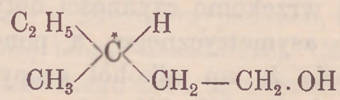
Kwas waleryanowy $\begin{matrix} CH_3 \diagdown & & \diagup H \\ & \overset{*}{C} & \\ C_2H_5 \diagup & & \diagdown CO.OH \end{matrix},$

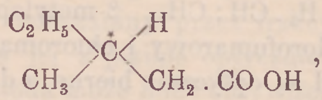
Alkohol amylowy 

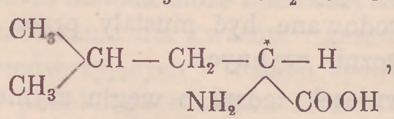
Jodek amylu 

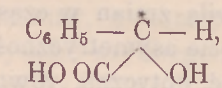
Kwas oksyglutarowy 

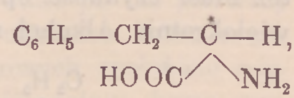
Kwas glutaminowy 

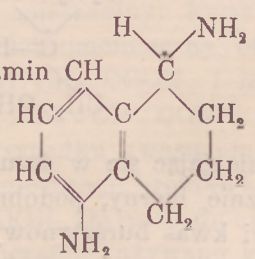
Alkohol heksylowy 

Kwas heksylowy 

Leucyna 

Kwas migdałowy 

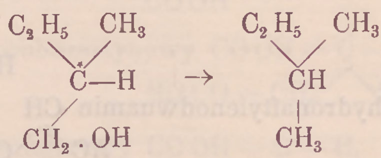
Kwas feniloaminopropionowy 

Czworohydronaftylenodwuamin 

Na tych kilkunastu przykładach związków, zawierających tylko jeden atom węgla asymetrycznego, możemy poprzestać. Większość z pomiędzy nich znana jest w dwu

formach antimerycznych, antimery zaś jeszcze nieznane z pewnością zostaną z biegiem czasu wykryte. Na uwagę zasługuje też okoliczność, że o optycznej czynności niektórych z pomiędzy przytoczonych ciał, przekonano się dopiero po wykryciu ich budowy, t. j. po stwierdzeniu obecności węgla asymetrycznego. Miało to miejsce w przypadku alkoholów drugorzędowych butylowego, amylowego i heksylowego, leucyny, tyrosyny, cysteiny, glikolu propylenowego, kw. glicerynowego i migdałowego, czworohydronaftylenodwuaminu i t. d. Odwrotnie, opierając się na wymaganiach teoryi, można było powątpiewać o stwierdzonej wrzekomo czynności optycznej ciał pozbawionych węgla asymetrycznego, a ponowne studya przekonały w istocie, że np. alkohol propylowy $CH_3 . CH_2 . CH_2 . OH$, styrol $C_6H_5 . CH : CH_2$, β-metylopirydyna, papaweryna, kwasy chlorofumarowy i chloromaleinowy $COOH . C . Cl . CH . COOH$ są optycznie bierne, a dawniejsze spostrzeżenia błędne, powodowane być musiały przez domieszkę produktów optycznie czynnych.

Inny wniosek teoryi o węglu asymetrycznym, mianowicie, że z chwilą zmian w cząsteczce, których następstwem jest zniknięcie asymetryczności atomu węgla, znikać też musi czynność optyczna, również został stwierdzony wielokrotnie. Alkohol np. amylowy:



przemieniając się w dwumetylo-etylometan, daje związek optycznie bierny, podobnie też kwas winny daje po redukcyi kwas bursztynowy optycznie bierny i t. d.

$$\begin{array}{l} \overset{*}{C}H . OH . COOH \\ | \\ \overset{*}{C}H . OH . COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2 - COOH \\ | \\ CH_2 - COOH \end{array}$$

Pozornie w sprzeczności z wymaganiami teoryi stoi fakt, że synteza związków, wykonanych według planów, które prowadzić muszą do ciał, zawierających asymetryczny atom węgla, daje niemal zawsze ciało optycznie bierne. Bliższe badanie przekonało jednak, że otrzymany w takich przypadkach produkt nie jest osobnikiem chemicznym, a mieszaniną równych ilości ciał, skręcających płaszczyznę polaryzowanego światła w przeciwne strony, skutkiem czego mieszanina ta jest w istocie optycznie bierną. Poznano jednak metody, które umożliwiają rozdzielenie jednocześnie otrzymanych antimerów, a fakt, że rozdział ten uskuteczniono już w przeszło w 20-stu przypadkach, można uważać jako nową podporę teoryi zasadniczej. Metody, które prowadzą do wspomnianego celu są trojakie. Rozkład optycznie biernej mieszaniny przez frakcyonowaną krystalizacyę połączenia jej z jakimś optycznie czynnym związkiem, która to metoda może mieć oczywiście przedewszystkiem zastosowanie dla kwasów i zasad, rozkład zapomocą organizmów żyjących i rozkład spontaniczny. Za dowód pośredni podobnego rozkładu może służyć synteza optycznie biernej mieszaniny, o konstytucyi identycznej z konstytucyą ciała optycznie czynnego.

Pierwsze dwie metody, stosowane po raz pierwszy przez P a s t e u r a, są najczęściej używane. Przez cząstkową krystalizacyę soli cynchoninowych rozłożono między innemi następujące bierne mieszaniny: kwas gronowy, jabłkowy, migdałowy, fenilobromomleczny, etoksybursztynowy $COOH . CH . (OC_2H_5) . CH_2 . COOH$, i izopropylofeniloglikolowy $C_3H_7 . C_6H_4 . CH . OH . COOH$. Sole strychninowe zastosowano w przypadku kwasu i-mannonowego, i-galaktonowego, kwasu mlecznego, bromku kwasu cynamonowego $C_6H_5 . (CHBr)_2 . COOH$. Do rozkładu optycznie biernych mieszanin zasad najczęściej używano kwasu winnego, mianowicie w przypadku koniiny, α-pipekoliny $HN . C_5H_9 . CH_3$, α-etylopiperydyny i 1. 5 czworohydronaftylenodwuaminu.

Druga metoda, biologiczna, jest może zazwyczaj łatwiej wykonalną, ale więcej jakościowej natury i o tyle niedogodną, że jeden z antimerów ulega zużyciu przez organizmy. Najczęściej używanym organizmem jest penicilium glaucum, najłatwiej też dostępnym; w grupie cukrów zastosowanie znalazły różne rodzaje drożdży, niekiedy stosowano też bakterye specyalne, jak np. Bacterium termo. Używając penicilium, rozłożono między innemi następujące optycznie bierne ciała:

Z kwasu gronowego otrzymano lewoskrętny kwas winny

z alkoholu $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} H \\ CH_2OH \end{matrix}$ prawoskrętny alkohol

z alkoholu $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}$ lewo-skrętny alkohol

z » $\begin{matrix} CH_3 \\ C_4H_9 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}$ » »

z kwasu glicerynowego otrzymano kwas lewoskrętny
z » mlecznego » kwas prawoskrętny
z » migdałowego » » »
z kw. asparaginowego » » lewoskrętny
z kw. etoksybursztynowego » » lewoskrętny
z leucyny » lewoskrętną

Trzecia metoda różni się zasadniczo od dwu poprzednich, w których organizmy żyjące odegrały rolę ważną, gdyż i metoda pierwsza, stosująca optycznie czynne ciała, otrzymać je mogła tylko współdziałaniem organizmu (szczególnie roślinnego). Metoda owa rownież była odkrytą przez P a s t e u r a. Wykazał on, że krystalizując sól amonowo-sodową kwasu gronowego, można otrzymać antimeryczne winiany, których rozdzielenie udaje się drogą mechaniczną. Przekonano się także, że rozdział ten nie zawsze jest możliwy, że niekiedy krystalizuje sól t. zw. racemiczna optycznie bierna i że temperatura, w której krystalizacya się odbywa, odgrywa w tym względzie pierwszorzędną rolę. Wyższa temperatura prowadzi do krystalizacyi optycznie biernej formy racemicznej, podczas

gdy temperatury niższe sprzyjają krystalizowaniu się antimerycznych winianów. Udało się nawet stwierdzić granicę temperatury miarodajnej w tej sprawie: powyżej 28° krystalizuje się racemat, poniżej antimery kw. winnego. Fakt ten jest jeszcze z tego względu interesującym, że jest jednym z pierwszych bliżej zbadanych rodzajów pewnej grupy zjawisk równowagi chemicznej, charakteryzującej się przez pewną temperaturę, t. zw. temperaturę przemiany, powyżej i poniżej której może istnieć tylko jeden z dwu układów chemicznych. Zjawisko rozszczepienia soli kwasu gronowego może odbywać się nawet poza roztworem. Ogrzewając mieszaninę soli amonowo-sodowych prawo- i lewo-skrętnego kw. winnego powyżej 27°, część wody krystalizacyjnej ulega wydzieleniu, a jednocześnie tworzy się ilościowo racemiczna sól. Ochładzając ten układ poniżej 27°, pierwotnie wydzielona woda ulega wchłonięciu i antimeryczne sole się regenerują:

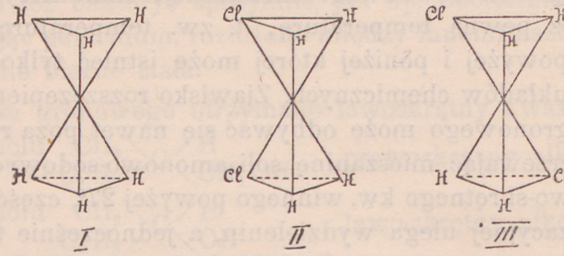
$$2C_4O_6H_4NH_4 . Na . 4H_2O = (C_4O_6H_4NaNH_4)_2 . 2H_2O + 6H_2O$$

Co się wreszcie tyczy czwartej metody, o której powyżej wspominano, to dowodności również jej odmówić nie można. Przez zmieszanie prawoskrętnego i lewoskrętnego kwasu migdałowego otrzymano optycznie bierne ciało, które pod każdym względem było identyczne z syntetycznie otrzymanym kwasem migdałowym. W przypadkach, gdy wyosobnienie jednego z antimerów natrafia na znaczne techniczne trudności, przewidzieć można istnienie drugiego na mocy przewodnictwa chemicznego wodnych roztworów znanego antimeru i optycznie biernej mieszaniny obu.

Wspomniane powyżej pojęcie racemiczności uwzględnimy jeszcze obszerniej w dalszym ciągu tego rozdziału.

Obecnie przejdziemy do omówienia izomeryi w związkach, zawierających dwa lub kilka węgli asymetrycznych. Przez nagromadzenie takich węgli sprawa się oczywiście komplikuje, gdyż ilość izomerów rośnie. Pomimo to stosunki

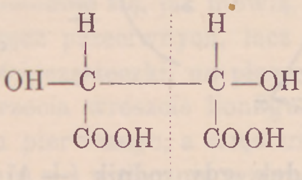
tutaj panujące, są podobnie przejrzyste, jak w przypadku ciał, zawierających tylko jeden atom węgla asymetrycznego. Stosując do każdego atomu węgla i atomów lub rodników z nim połączonych, schemat tetraedryczny, otrzymamy dla połączenia, zawierającego dwa atomy węgla, np. dla etanu, jedynie następujący wzór konfiguracyjny (I):



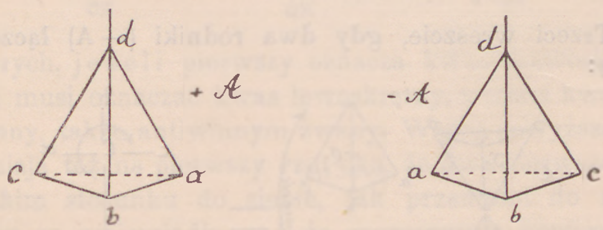
Rzecz staje się mniej pewną, gdy rozważymy symetryczne pochodne etanu, powstające przez substytucyę dwu atomów wodoru przez inne atomy lub rodniki. Bez założenia pewnego możnaby się w tym przypadku spodziewać co najmniej dwu izomerycznych pochodnych np. dwu izomerycznych dwuchloroetanów (II i III), różniących się tem, że w pierwszym przypadku atomy chloru znajdują się bezpośrednio naprzeciwko siebie, a w drugim, że są możliwie daleko od siebie oddalone. Możliwości istnienia tego rodzaju dwu izomerów sprzeciwia się jednak doświadczenie; nie znamy dwu symetrycznych dwuchloroetanów, ani też wogóle dwu symetrycznych dwusubstytuowanych pochodnych etanu. Fakt ten van't Hoff tłumaczy t. zw. swobodną ruchliwością obu układów węglowych w cząsteczce etanu wkoło linii łączącej oba atomy węgla, jako osi; wytworzy się skutkiem tego układ najlepiej odpowiadający w danych okolicznościach warunkom równowagi. Przyjmując to założenie, możliwość izomeryi w związkach, zawierających dwa węgle asymetryczne, nie jest wynikiem ustosunkowania układu atomów pierwszego węgla względem drugiego, a jedynie następstwem uszeregowa-

nia atomów każdego poszczególnego układu asymetrycznego.

W takim oświetleniu nie trudno przewidzieć ilości izomerów, w jakich występują ciała, zawierające dwa lub kilka węgli asymetrycznych. Rozpoczniemy od układów dwuwęglowych symetrycznych, t. j. takich, których cząsteczka, konstytucyjnie rzecz biorąc, składa się z dwu równych części; przedstawicielem takich układów jest kwas winny:

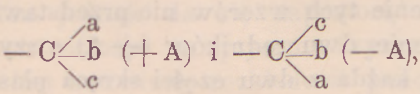


Dla otrzymania wzorów konfiguracyjnych wszystkich możliwych izomerów przestrzeniowych i obliczenia ich ilości, posługiwać się będziemy metodą, w zasadzie tą samą, którą stosowaliśmy w przypadku związków, zawierających tylko jeden atom węgla asymetrycznego. Oznaczając ogólnie rodniki przyczepione do węgla przez *a b c* i *d*, otrzymamy dla najprostszych antimerów następujące wzory kon-konfiguracyjne:

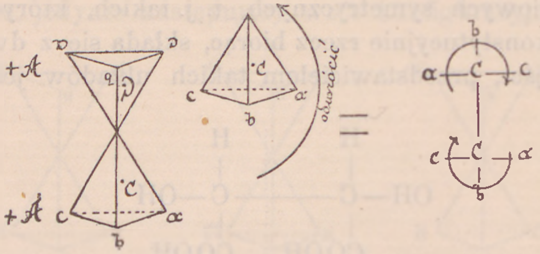


z których pierwszy dowolnie oznaczymy + A a drugi — A

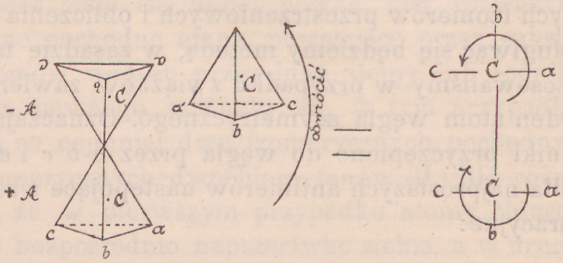
Oddzielając w tych wzorach rodniki *d*, otrzymamy nienasycone rodniki:



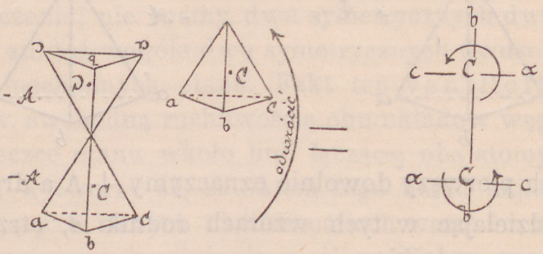
które, łącząc się z sobą w trzech różnych kombinacyach, prowadzić mogą do trzech różnych wzorów konfiguracyjnych. Pierwszy przypadek mamy, gdy dwa rodniki + A, łącząc się z sobą, dają cząsteczkę (+ A) + (+ A), otrzymamy wtedy:



Drugi przypadek, gdy rodnik (+ A) łączy się z rodnikiem (— A), wtedy otrzymamy:

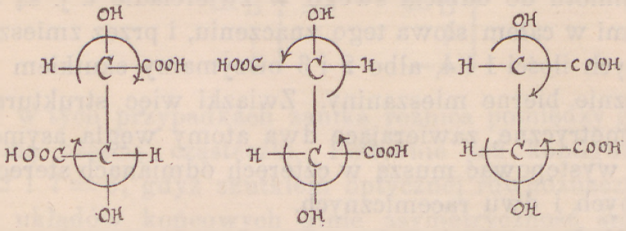


Trzeci wreszcie, gdy dwa rodniki (— A) łączą się z sobą:



Zrozumienie tych wzorów nie przedstawia trudności. Przez połączenie dwu rodników (+ A) otrzymamy cząsteczkę, której każda z dwu części skręca płaszczyznę po-

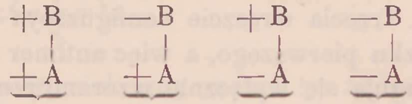
laryzowanego w tę samą, przypuśćmy prawą, stronę. Niejako rzut figury tej geometrycznej uwidacznia panujące tu stosunki dostatecznie ściśle, porządek następstwa grup *a, b, c* w obu częściach cząsteczki jest ten sam, zgodny z biegiem strzałki zegarka. W drugim przypadku mamy połączenie dwu rodników skręcających płaszczyznę polaryzowanego światła w strony przeciwne, konfiguracya więc ta odpowiada związkom optycznie biernym, których bierność optyczna powoduje się, jak mówią, przez wewnętrzną kompensacyę wręcz przeciwnych, lecz liczbowo równych działań obu części cząsteczki, na płaszczyznę polaryzowanego światła. Trzecia wreszcie konfiguracya reprezentuje antimer związku pierwszego, a więc antimer lewoskrętny. Obecnie posługują się wyłącznie wzorami rzutowymi; dla kwasów winnych otrzymamy zgodnie z powyższymi schematami ogólnymi, następujące:



z których, jeżeli pierwszy oznacza kwas prawoskrętny, drugi musi oznaczać kwas lewoskrętny, a trzeci kwas mezowinny, także antiwinnym zwany. Wzory powyższe uwidaczniają też na pierwszy rzut oka, że dwa pierwsze stoją w takim stosunku do siebie, jak przedmiot do swego obrazu w zwierciadle, t. j. że reprezentują konfiguracye antimerów. Przez zmieszanie roztworów równych ich ilości musi powstać optycznie bierna mieszanina, z której może wykrystalizować się t. zw. kwas gronowy albo racemiczny; ten jednak da się zapomocą metod wyżej wyłuszczonych rozłożyć na optycznie czynne komponenty. Kwas natomiast antiwinny rozkładowi podobnemu uledz

nie może, gdyż optyczna bierność w tym razie powoduje się przez antimeryą jego części integralnych.

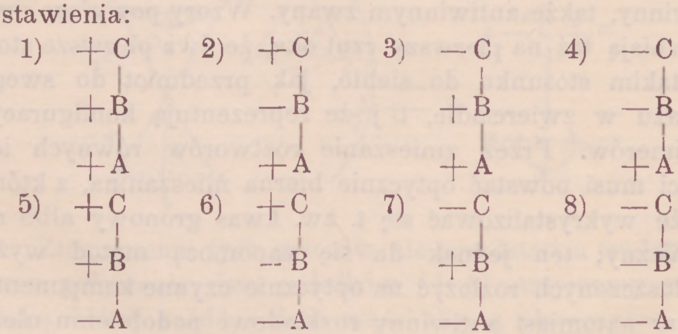
Widzimy więc, że kwas winny, jak wogóle każdy związek zawierający dwa węgle asymetryczne i posiadający symetryczną budowę, występować może w trzech odmianach stereochemicznych, nie licząc formy racemicznej. W przypadku, gdy budowa nie jest symetryczną, ilość izomeryi jest oczywiście większa. Części składowe takiej cząsteczki możemy oznaczyć przez A i B i rozróżniać (+A) i (—A), a także (+B) i (—B). Przez kombinacyę tych rodników otrzymamy układy następujące:



1 2 3 4.

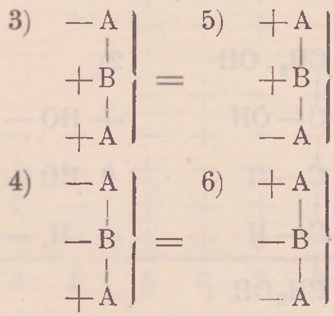
Z pomiędzy tych układów 1, 4 i 2, 3 stoją w stosunku przedmiotu do odbicia swego w zwierciadle t. j. są antimerami w całem słowa tego znaczeniu, i przez zmieszanie równych ilości 1 i 4, albo 2 i 3 otrzymamy skutkiem tego optycznie bierne mieszaniny. Związki więc strukturalnie niesymetryczne, zawierające dwa atomy węgla asymetryczne, występować muszą w czterech odmianach stereochemicznych i dwu racemicznych.

Ciała zawierające trzy atomy węgla asymetrycznego ogólnej budowy C . a b c . C d e . C f g h występować mogą w 8 izomerycznych formach, jak wypływa z następującego zestawienia:

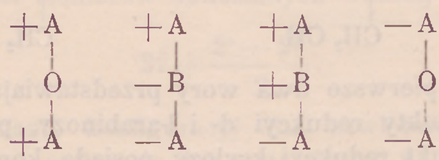


z pomiędzy których 1 i 8, 2 i 7, 3 i 6, 4 i 5 są antimerami we właściwem znaczeniu.

Do ciekawych wniosków dochodzimy przy rozstrząsaniu ilości izomerów w jakich mogą występować ciała o budowie symetrycznej ogólnego wzoru $C_{abc}C_{de}C_{abc}$, które możemy uważać jako pochodne ciał z trzema węglami asymetrycznymi $C_{abc}C_{de}C_{fgh}$, w których układ C_{fgh} stał się równym C_{abc}. Oznaczając trzy części składowe znów przez ABC i pamiętając, że A = C otrzymamy na zasadzie powyższego zestawienia, że konfiguracye 3 = 5 i 4 = 6:



gdyż w tych przypadkach zanika różnica pomiędzy górną i dolną częścią cząsteczki. Podobnie też konfiguracye 1 = 2 i 7 = 8, gdyż skutkiem optycznej równoznaczności dwu układów końcowych ginie asymetryczność środkowego. Otrzymamy więc w tym przypadku cztery następujące konfiguracye:



z których pierwsza i czwarta przedstawiają antimery, a druga i trzecia ciała optycznie bierne. Widzimy więc, że, aczkolwiek strukturalnie rzecz biorąc, węgiel środkowy w układzie C a b c . C d e . C a b c nie jest asymetryczny, to jednak uwzględniając okoliczność, że układy C a b c do

których układ środkowy jest przyczepiony, mogą się różnić kierunkowością grup *a, b* i *c*, węgiel ten faktycznie stać się może w pewnem znaczeniu asymetrycznym.

Przykładem związków tego rodzaju są pentyty, ogólnego wzoru $CH_2 . OH . (CH . OH)_3 . CH_2 . OH$, posiadające symetryczną budowę i trzy węgle asymetryczne. Posługując się wzorami projekcyjnymi, z którymi zapoznaliśmy się powyżej, możemy konfiguracye czterech możliwych pentytów przedstawić jak następuje, przyczem naturalnie wybór układu »prawego« względnie »lewego« znów jest na razie dowolny.

```
1)          CH2 . OH         2)          CH2 . OH
             |                            |
+  H  — C — OH               —  HO — C — H
             |                            |
0  HO — C — H                0  HO — C — H
             |                            |
+  OH — C — H                —  H  — C — OH
             |                            |
            CH2 OH                       CH2 OH

3)          CH2 . OH         4)          CH2 . OH
             |                            |
+  H  — C — OH               +  H  — C — OH
             |                            |
+  HO — C — H                —  H  — C — OH
             |                            |
—  H  — C — OH               —  H  — C — OH
             |                            |
            CH2 OH                       CH2 OH
```

Przez pierwsze dwa wory przedstawiają się d- i l-arabit, produkty redukcyi d- i l-arabinozy, podczas gdy ksylit, produkt redukcyi ksylozy, posiada konfiguracyę 3 lub 4. Podobnie rzecz się ma z kwasami oksyglutarowymi, $CO OH . (CH . OH)_3 . CO OH$, których znamy, zgodnie z wymaganiami teoryi, cztery geometryczne izomery.

Z podanego wyżej zestawienia ilości izomerów oczekiwanych, w zależności od liczby węgli asymetrycznych,

obecnych w cząsteczce, możemy wypowiedzieć ogólną regułę, że, jeżeli związek badany zawiera n węgli asymetrycznych, to liczba izomerów geometrycznych, w których może występować, wynosi 2^n. Związek więc zawierający cztery węgle asymetryczne, ogólnej budowy $C_{abc}.C_{de}.C_{fg}.C_{hik}$, występować musi w 16 stereochemicznych odmianach, których konfiguracye zestawione są schematycznie w poniżej podanej tabelce:

	11	12	13	14	15	16
A	+	+	+	+	+	−
B	+	+	+	−	−	+
C	+	−	−	+	−	−
D	−	+	−	−	−	−

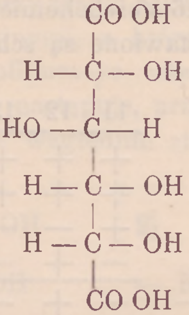
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	+	+	−	−	−	+	−	−	−	−
B	+	−	+	−	+	−	−	+	−	−
C	+	−	+	−	+	+	+	−	−	+
D	+	+	−	−	+	+	+	+	+	−

W razie gdy wzór strukturalny staje się symetrycznym: $C_{abc}.C_{de}.C_{de}.C_{abc}$, ilość izomeryi oczywiście się zmniejsza, wynosi mianowicie wtedy tylko 10, gdyż jeżeli A = D, a B = C, wtedy symbole 5 = 11, 6 = 12, 7 = 13, 8 = 14, 9 = 15, 10 = 16. Ogólnie więc związek o strukturze symetrycznej, zawierający n węgli asymetrycznych, występuje w ilości izomerów obliczalnych według wzoru:

$$2^{\frac{n}{2}} + \frac{2^n - 2^{\frac{n}{2}}}{2}.$$

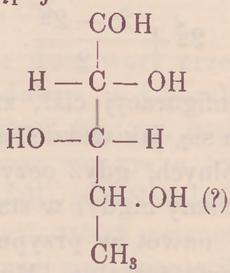
Oznaczanie konfiguracyj ciał, zawierających węgle asymetryczne, opiera się, jak widzieliśmy, na przypuszczeniach całkiem dowolnych, gdyż oczywiście nie jesteśmy (i zapewne nie będziemy nigdy) w stanie odkryć prawdziwego stanu rzeczy, nawet w przypuszczeniu, że teorya atomistyczna ma wartość realną. Musimy atoli oznaczać konfiguracye względnie, to jest możemy jedną z nich wy-

brać jako charakteryzującą tak zwany kierunek prawy i odnieść do niej, wiedzeni już rezultatami badań eksperymentalnych, konfiguracye wszelkich innych ciał. Wyboru takiego dokonał E. Fischer[1]), mianowicie dla kwasu d-cukrowego obrał następującą konfiguracyę:



i odniósł do niej konfiguracye wszelkich ciał cukrowych dawniej znanych i przez badacza tego później otrzymanych, o czem mówimy w oddzielnym rozdziale o cukrach.

Opierając się na tym wzorze możemy oznaczyć konfiguracye ciał prostszych, przedewszystkiem także kwasów winnych, co jest z tego względu ważnem, że ciała te stoją w blizkim stosunku do licznych ciał innych optycznie czynnych, produkowanych przez organizm zwierzęcy lub roślinny. Z prac Fischera (patrz rozdział o cukrach) wypływa, że konfiguracya tetrozy, otrzymanej z cukru zwanego ramnozą, w odniesieniu do kwasu d-cukrowego przedstawia się jak następuje:



---

[1]) Ber. 24, 1836 (1891).

w którym to wzorze istnieje jeszcze niepewność, co do układu CH . OH, sąsiadującego z grupą metylową.

Przez utlenienie cukier ten przemienia się w kwas prawoskrętny winny, a ponieważ skądinąd wiadomo, że przy utlenieniu metylotetrozy, podobnie jak ramnozy, odszczepia się w zupełności grupa CH_3, więc układ oznaczony (?) dać musi grupę CO OH, czyli, że konfiguracya kwasu winnego prawoskrętnego, w odniesieniu do d-cukrowego, przedstawia się jak następuje:

```
       CO OH
         |
  H  —  C  — OH
         |
 OH  —  C  — H
         |
       CO OH
```

a wzór, stojący do pierwszego w takim stosunku jak przedmiot do odbicia w zwierciadle, odpowiadać będzie kwasowi lewoskrętnemu winnemu.

Prawdziwe tryumfy święciła teorya o węglu asymetrycznym na polu badań ciał cukrowych, była ona tam nieomylną doradczynią, a rezultaty faktycznie otrzymane wskazywały na wielką jej wartość naukową. Wobec tego można się było kusić o wyszukanie wpływu grup, wchodzących w skład układu asymetrycznego, na miarę skręcania płaszczyzny polaryzowanego światła. Próby w tym kierunku literatura już wykazuje, ale jak dotąd z rezultatami nie bardzo doniosłymi. Najszczegółowsze badania w tym względzie zawdzięczamy Ph. Guyeowi[1]), który uzależnił, zgodnie z podstawowymi poglądami van'tHoffa, asymetrę cząsteczki, a więc w praktyce siłę skręcania płaszczyzny polaryzo-

[1]) C. r. **110**, 714 (1890) **111**, 745 (1891) **114**, 743 (1892); **116**, 1133, 1378, 1451, 1454 (1893), **119**, 906 (1894), **120**, 157, 452, 632, 1274 (1895). Podobne poglądy wypowiedział Crum Brown. Proc. Soc. Edinb. **17**, 181 (1890).

wanego światła, od masy grup, połączonych z węglem asymetrycznym. Cząsteczka ogólnego wzoru Ca_4, przedstawiająca się zapomocą regularnego tetraedru, posiada cztery płaszczyzny symetryi, których punkt przecięcia jest identyczny z punktem ciężkości tetraedru. Im więcej forma cząsteczki różni się od prawidłowego tetraedru, t. j. im więcej różnią się masy rodników przyczepionych do węgla, tem więcej odsuwa się otrzymany teraz punkt przecięcia płaszczyzn od poprzedniego.

W przypadku całkowitej asymetryi, t. j. gdy mamy do czynienia z ciałem budowy *Cabcd*, miara asymetryi, a więc siła skręcania płaszczyzny polaryzowanego światła, przedstawia się według Guyea przez wzór:

$$P = (a - b)(a - c)(a - d)(b - c)(b - d)(c - d)$$

(P = t. zw. iloczynowi asymetryi). Wzór ten jest przedewszystkiem w zgodzie z faktem, że gdy $a = b$ (albo gdy wogóle dwa z rodników *abc* i *d* stają się identyczne) wtedy P = O, t. j. że asymetrya cząsteczki, a więc i czynność jej optyczna, giną. Dalej wypływa z niego, że jeżeli w pochodnych ciała *Cabcd*, którego najcięższym rodnikiem jest przypuśćmy *a*, rodnik ten podstawia się przez rodniki cięższe jeszcze, a w każdym razie cięższe od następnego z rodników *bc* i *d*, wtedy kierunek skręcania pozostaje ten sam. Regułę tę stwierdził Guye dla 40 przypadków, wychodząc z prawoskrętnego chlorku amylowego:

$$\begin{array}{c} CH_3\ (15) \\ | \\ (29)\ C_2H_5—C—CH_2 . Cl\ (49.5) \\ | \\ H\ (1) \end{array}$$

Dalej wykazał ten sam badacz, że w miarę wzrostu masy najcięższego z rodników, siła skręcania wzrasta. Reguła ta ma zastosowanie przedewszystkiem dla ciał o budowie stosunkowo prostej:

$$\begin{matrix} CH_3\diagdown \\ C_2H_5 - C - CH_2.CN\ (40) \\ H\diagup \end{matrix}$$

cyanek amylu
$\alpha = +1^0 16'$

$$\begin{matrix} CH_3\diagdown \\ C_2H_5 - C - CH_2Cl\ (49.5) \\ H\diagup \end{matrix}$$

chlorek amylu
$\alpha = +1^0 26'$

$$\begin{matrix} CH_3\diagdown \\ C_2H_5 - C - CH_2.COOH\ (59) \\ H\diagup \end{matrix}$$

kwas kapronowy
$+3^0 20'$

$$\begin{matrix} CH_3\diagdown \\ C_2H_5 - C - CH_2Br\ (94) \\ H\diagup \end{matrix}$$

bromek amylowy
$+4^0 24'$

$$\begin{matrix} CH_3\diagdown \\ C_2H_5 - C - CH_2I\ (141) \\ H\diagup \end{matrix}$$

$+8^0 20'$
jodek amylowy

Podobne stosunki skonstatowano dla estrów kwasu winnego:

$$\begin{matrix} COOR \\ | \\ HO - C - CH.OH - COOR \\ | \\ H \end{matrix}$$

w miarę zwiększania się masy grup CO OR i CH.OH.CO OR przez zwiększanie się rodników R (CH_3, C_2H_5, C_3H_7 i t. d.), wartość dla P, a więc i siła skręcania, musi wzrastać. Stwierdzono rzeczywiście dla estru metylowego $+2^0 14'$, dla etylowego $+7^0 16'$, dla propylowego $+12^0 44'$, dla izobutylowego $+19^0 87'$. Podobnie też stwierdzono, zgodnie z przewidywaniami, że wzrost masy najmniejszego substytuentu ma wpływ odwrotny.

Kierunek skręcania zmieni się natomiast, jeżeli masa rodników środkowych (*b* i *c*) staje się mniejszą od masy rodnika *a*, albo też większą od rodnika *d*. I to przewidywanie wzoru Guyea sprawdza się przez eksperyment. W dwuacetylo- i dwubenzoilowinnym kwasie najcięższa grupa CH.OH—COOH (75) pozostaje wprawdzie najcięższą

$\underset{\displaystyle O-COCH_3}{CH}.COOH$ (117), ale grupa trzecia z rzędu OH przemieniając się w $OCOCH_3 = 59$ staje się teraz większą od poprzednio drugiej z rzędu, t. j. grupy karboksylowej $= 45$. Iloczyn więc asymetryi zmienia swój znak; ciało, uprzednio prawo-skrętne, staje się lewo-skrętnem. Dwuacetylowinny kw. skręca o 23° 19′ w lewo, a dwubenzoilowinny o 117° 68′ w lewo.

Z pod powyższych reguł, wypływających z zasadniczego założenia Guyea, znamy jednak też sporo wyjątków, jak to uwidacznia się np. przy porównaniu następujących ciał i ich współczynników skręcania płaszczyzny polaryzowanego światła:

$$\begin{matrix}CH_3\diagdown \\ C_2H_5 - C - CH_2 . CN \ (40) \\ H\diagup \end{matrix} \qquad \begin{matrix}CH_3\diagdown \\ C_2H_5 - C - CH_2 . OCH_3 \ (45) \\ H\diagup \end{matrix}$$

$$\alpha = 1°16' \qquad\qquad \alpha = 0°7'$$

$$\begin{matrix}CH_3\diagdown \\ C_2H_5 - C - CH_2SH \ (47) \\ H\diagup \end{matrix}$$

$$\alpha = 0°47'.$$

W niezgodzie z przypuszczeniem naszego autora stoi także okoliczność, że czynność optyczna zostaje zachowaną nawet w tym przypadku, gdy dwa rodniki układu *Cabcd*, mają identyczną masę, aczkolwiek są różne pod względem chemicznym, czego przykładem jest aldehyd budowy:

$$\begin{matrix}CH_3\diagdown & & \diagup H \\ & C & \\ C_2H_5\diagup & & \diagdown COH \end{matrix},$$

w którym zarówno $C_2H_5 = 29°$, jak i $COH = 29°$. Ażeby niezgodność tę usprawiedliwić, Guye przypuszcza, że cząsteczkowa asymetrya zależy wprawdzie przeważnie od masy grup, może jednak jeszcze zależeć od innych

czynników np. objętości grup, wpływających na absolutne oddalenie ich od atomu węgla.

Przy ocenie wartości powyższych poglądów nie trzeba jednak zapominać, że wartości dla α, któremi operował Guye, otrzymane zostały dla ciał jednorodnych, których masa cząsteczkowa nie była dokładnie znaną, które więc bezpośrednio właściwie nie mogły być porównywane. Wiadomo przecież, że z pomiędzy 57 płynnych związków, badanych przez Ramsaya, 21 okazało się ciałami tworzącemi cząsteczki podwójne, pomiędzy niemi spotykamy alkohole, kwasy, aceton, acetonitryl i t. d.

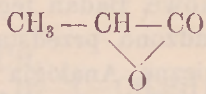
Dalej należy pamiętać i o tem, że w razie użycia rozpuszczalnika dla badanych ciał, wpływ jego na różne grupy może być niejednakowy, a tem samem maskujący istotny stan rzeczy. Zupełnie pewne rezultaty otrzymanoby dopiero przy porównywaniu siły skręcania ciał, znajdujących się w stanie gazowym, wykazujących przytem normalne masy cząsteczkowe. Badań tego rodzaju dotychczas jednak nie przeprowadzono, przedstawiałyby też one niemałe trudności techniczne. Analogia pomiędzy stanem gazowym ciał a ich wodnymi rozcieńczonymi roztworami, skieruje może badaczów do gorliwszego, ponownego zajęcia się problematem poruszonym przez Guyea.

Rezultaty dotychczas znane w tym kierunku są starszej daty i właściwie więcej służą do poparcia poglądów Arrheniusa na t. zw. elektrolityczną dyssocyacyę. Zgodnie z wymaganiami tej teoryi, sole optycznie czynnych zasad skręcają w dostatecznie rozcieńczonych roztworach, płaszczyznę polaryzowanego światła w równym stopniu. Optyczne zjawisko zależy w danym razie tylko od jonów dodatnich, zawierających części składowe zasady, a nie od jonów odjemnych, zmieniających się z naturą użytego kwasu.

Fakt sam został odkryty przez Oudemansa jeszcze przed wypowiedzeniem przez Arrheniusa genialnego poglądu na elektrolityczną dyssocyacyę. W przy-

padku soli optycznie czynnych kwasów ten sam fakt został odkryty przez Landolta, t. j., że różne sole tego samego czynnego kwasu skręcają w dostatecznie wielkich rozcieńczeniach jednakowo silnie [1]). Zauważyć tutaj jeszcze trzeba, że siła skręcania naogół zależy tylko w nieznacznym stopniu od koncentracyi przy badaniu silnych kwasów i zasad czynnych, gdyż tutaj stopień elektrolitycznej dyssocyacyi zależy nie wiele od koncentracyi. Słabe kwasy organiczne zachowywać się będą naturalnie odmiennie. Cząsteczkowe skręcanie płaszczyzny polaryzowanego światła zależeć w tym razie będzie od koncentracyi, podobnie, jak wielkość cząsteczek.

Wreszcie zwrócić należy uwagę na wielki wpływ układów pierścieniowych na siłę skręcania płaszczyzny polaryzowanego światła. Podczas gdy dla kwasu mlecznego znaleziono bardzo małą wartość cząsteczkowej rotacyi, mianowicie $\alpha_D = +2$, lakton tego kwasu, budowy:

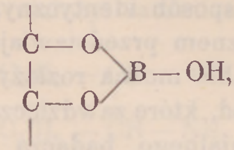


skręca płaszczyznę polaryzowanego światła bardzo silnie, znaleziono mianowicie $\alpha_D = -86^0$.

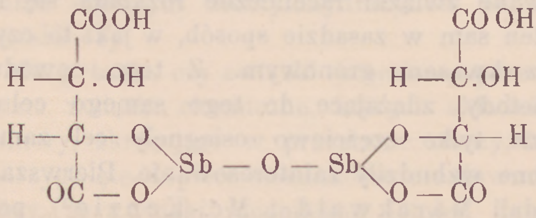
Podobne stosunki stwierdzono dla całego szeregu kwasów i ich laktonów. O spożytkowaniu tego zjawiska do tłumaczenia t. zw. multirotacyi mowa będzie w rozdziale o cukrach. Układami pierścieniowymi tłumaczy też van'tHoff nadzwyczajne wzrosty skręcania ciał w obecności kwasu borowego i w solach antymonilowych. Mannit np. skręca płaszczyznę polaryzowanego światła tylko w bardzo nieznacznym stopniu, lecz siła skręcania wzrasta znacznie, jeżeli do roztworu mannitu dodamy kw. borowego. Według van'tHoffa zachodzi tutaj tworzenie się estrów, zawierających układ pierścieniowy:

---

[1]) Porównaj str. 231.



który, podobnie jak w laktonach, wzmaga siłę skręcania. Podobny pogląd może znaleść zastosowanie do wytłumaczenia wielkiego stopnia skręcania emetyku, który według następującego wzoru:



również zawiera układy pierścieniowe.

Teorya węgla asymetrycznego i zastosowanie jej do całego szeregu izomeryj, wobec których teorya struktury była bezsilną, nie jest jednak jedynym rezultatem zasadniczego pomysłu Le Bela i van't Hoffa, polegającego na uwzględnieniu przestrzeniowej budowy cząsteczki. Postanowiwszy wyzyskać wszelkie konsekwencye teoryi atomistycznej, van't Hoff wraz z Wislicenusem, stworzyli stereochemię związków węglowych w najrozleglejszem tego słowa znaczeniu, za którą niebawem powstała stereochemia azotu i siarki, wreszcie platyny i niektórych innych metali.

Racemia. O zjawisku racemii, o którem wspominaliśmy powyżej, dodamy jeszcze kilka słów uzupełniających. Wyraz »racemia« wzięto z określenia botanicznego winogron, Racemus, które zawierają kwas gronowy, dawniej zwany także racemicznym. Dziś przyjęto nazywać ogólnie związkami racemicznymi takie, których budowa jest analogiczną do budowy kw. gronowego, które mianowicie przedstawiają połączenia dwu cząsteczek, zbudowanych w myśl

teoryi struktury w sposób identyczny, lecz które w znaczeniu stereochemicznem przedstawiają antimery. Widzieliśmy, że związki takie można rozłożyć na owe antimery zapomocą kilku metod, które zawdzięczamy Pasteurowi. Rezultaty tego genialnego badacza zostały przez licznych następców potwierdzone w całej rozciągłości, lecz, aczkolwiek materyał eksperymentalny wzrósł od czasów Pasteura bardzo znacznie, metodyka odnośnych badań nie zrobiła wielkich postępów — i dziś nowo otrzymywane związki racemiczne rozkłada się na antimery w ten sam w zasadzie sposób, w jaki to czynił Pasteur z kwasem gronowym. Z tego powodu dwie nowe metody, zdążające do tego samego celu, które wprawdzie tylko częściowo osiągnęły cel zamierzony, powszechne wzbudziły zainteresowanie. Pierwsza z nich, którą podali Marckwald i Mc.-Kenzie[1]), polega na założeniu, że kwasy stojące w stosunku antimerów, będą się esteryfikować przez optycznie czynny alkohol z różną prędkością, czego następstwem musi być rozdział związku racemicznego. Dotychczasowe rezultaty eksperymentalne nie dały wszelako zupełnie pewnych rezultatów, aczkolwiek pomysł sam niezaprzeczenie jest wielce obiecujący.

Inną metodę podali mniej więcej równocześnie Erlenmeyer[2]) i Neuberg[3]), która, ściśle biorąc, jest jednak tylko rozszerzeniem metody zasadniczej Pasteura. Podobnie jak według ostatniej, racemiczny kwas rozdziela się na antimery zapomocą optycznie czynnej zasady, a racemiczną zasadę za pośrednictwem optycznie czynnego kwasu, tak też można się spodziewać, że rozkład ciała racemicznego uda się pod wpływem każdego optycznie czynnego związku, o ile wogóle wchodzi z nim w reakcyę.

[1]) Ber. 32, 2130 (1899).
[2]) Ber. 36, 976 (1903).
[3]) Ber. 36, 1192 (1903).

Erlenmeyer rozłożył racemiczny izodwufeniloksyetyloamin:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH - OH \\ \qquad\qquad | \\ C_6H_5 - CH - NH_2 \end{array}$$

przez kondensacyę z optycznie czynnym aldehydem, mianowicie z helicyną, na oba antimery wspomnianej zasady. Podobnie udało się Neubergowi rozłożyć racemiczną arabinozę przez frakcyonowaną krystalizacyę związku jej z optycznie czynnym mentylohydrazynem na optycznie czynne arabinozy.

Co do pytania, czy związki racemiczne przedstawiają rzeczywiste związki chemiczne, których składnikami są oba antimery, skręcające w przeciwne strony, to zostało ono rozstrzygnięte dopiero stosunkowo nie dawno. Pogląd dawniejszy, że związki racemiczne istnieć mogą tylko w stanie stałym, pod postacią kryształów, okazał się błędnym, poznano bowiem zarówno płynne racemiczne związki, jak też udowodniono, że w wodnych rozczynach, bardzo stężonych, istnieją cząsteczki racemiczne, aczkolwiek tylko w bardzo niewielkiej ilości. Na istnienie płynnych związków wskazał po raz pierwszy Ladenburg[1]), Roozeboom[2]) udowodnił teoretycznie możliwość ich istnienia. Pierwszy z wspomnianych badaczy wykazał mianowicie, że przy zmieszaniu równocząsteczkowych ilości d- i l-koniiny wydziela się ciepło, fakt, który można tłumaczyć jedynie reakcyą pomiędzy oboma antimerami, a której następstwem może być oczywiście tylko tworzenie się prawdziwej racemicznej odmiany koniiny. Badaniem zaś roztworów racemicznych ciał, w szczególności kwasu gronowego, zajmowali się Jahn[3]) i Marchlewski[4]),

---

[1]) Ber. 32, 864 (1899).

[2]) Ber. 32, 537 (1899).

[3]) Thermochemie. Wiedeń, 1892.

[4]) Ber. 25, 1556 (1892).

pierwszy stosując w badaniu metodę termochemiczną, drugi wolumenometryczną. Ostatnio wspomniana metoda dała rezultat, że przy zmieszaniu stężonych roztworów lewoskrętnego i prawoskrętnego kwasu winnego ma miejsce kontrakcya, która oczywiście może być tylko następstwem chemicznej reakcyi między cząsteczkami obu antimerów.

Co się tyczy teoryi rozkładu racemicznych ciał przez cząstkową krystalizacyę niektórych soli, jak np. wyżej wspomnianej soli amonowo-sodowej, to zawdzięczamy ją usiłowaniom van'tHoffa i Deventera, którzy, jak już poprzednio zaznaczono, przemianę racemicznych soli w antimeryczne czynią zależną od t. zw. temperatury przemiany. Ostatnią oznaczyć można zapomocą trzech głównych metod [1]). Pierwsza dilatometryczna opiera się na fakcie, że przemianie związków racemicznych w oba antimery towarzyszy zmiana objętości. Maximum tej zmiany odpowiadać będzie temperaturze przemiany. Druga metoda, tensimetryczna, polega na tem, że prężność pary racemicznej soli i mieszaniny obu antimerów jest jednakowa tylko w temperaturze przemiany. Trzecia metoda wyzyskuje fakt, że w ogniwie koncentracyjnem, w którem z jednej strony mamy roztwór obu antimerów, a z drugiej roztwór ciała racemicznego, intenzywność prądu równa się O, gdy temperatura ogniwa równa się temperaturze przemiany racematu.

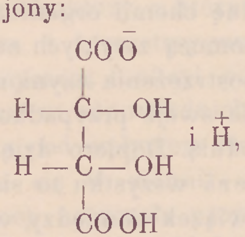
Wreszcie nasuwa się jeszcze jedno ważne pytanie; czy mianowicie związki racemiczne, nie ulegając rozkładowi na antimery mogą wchodzić w reakcyę z ciałami optycznie czynnemi, czy może np. wytwarzać się ciało, indywiduum chemiczne: d-winian-β-d-pipekoliny + d-winian-β-l-pipekoliny. Ladenburg [2]) na pytanie to odpo-

[1]) O dwóch innych, mniej ważnych, informuje wyczepująca praca van'tHoffa: »Bildung und Spaltung von Doppelsalzen«. Lipsk, 1897.

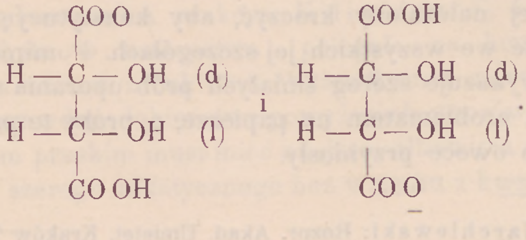
[2]) Ber. 31, 525, 937, 1969 (1898), 32, 50 (1899).

wiada twierdząco i nazywa powstające ciała półracemicznemi.

Dodatkowo omówimy tu jeszcze najnowsze poglądy na przyczynę optycznej bierności kwasu mezowinnego. Pogląd wyżej podany może nas zadowolnić, jeżeli chodzi o roztwory tego ciała w rozpuszczalnikach niedyssocyujących, jest jednak błędnym w zastosowaniu do roztworów wodnych. Kwas antiwinny, jako kwas dwuzasadowy, rozszczepia się na jony:



a uwzględniając przedewszystkiem prace Landolta i Oudemansa, które udowadniają, że jony kwasów winnych czynnych skręcają płaszczyznę polaryzowanego światła silniej niż cząsteczki niezdyssocyowane, dojdziemy do wniosku, że węgiel asymetryczny, zawierający w kw. antiwinnym grupę karboksylową nierozłożoną, skręcać będzie mniej, niż węgiel pozostały, t. j., że o kompensacyi wewnętrznej, całkowitej, w danym razie mowy być nie może. Bierność optyczną kwasu antiwinnego można natomiast wytłumaczyć przypuszczeniem istnienia w wodnych roztworach jonów, których budowa wyrazi się przez wzory:



Kompensacya jest więc w danym przypadku spowo-

dowana przez podobne stosunki, które są przyczyną optycznej bierności roztworów kwasu gronowego[1]).

Budowa chemiczna cukrów.

Nie więcej, jak lat temu 20-cia, dział cukrów uważany był za dziedzinę chemii organicznej, na razie niedostępną badaniu, zapomocą zwykłych naszych środków eksperymentalnych. Spostrzeżenia czynione zawdzięczały zazwyczaj pochodzenie swoje przypadkowi, nie były objęte jakąś myślą przewodnią. Dopiero dzięki usiłowaniom Kilianiego i Fischera wszystko to się zmieniło; wynaleziono genetyczny związek pomiędzy wszystkimi cukrami, zbadano ich budowę, podobnie jak i budowę licznych pochodnych, i dziś dział ten, pomimo olbrzymich trudności jakie trzeba było pokonać, przedstawia dział bardzo dokładnie, zarówno pod względem eksperymentalnym jak i teoretycznym, opracowany.

Wzór empiryczny glukozy $C_6H_{12}O_6$, który znano już dość dawno, nasuwał, jak wiadomo, pewną, mglistą jednak, koncepcyę, dotyczącą budowy tego ciała. Okoliczność, że stosunek wodorów do tlenów odpowiada stosunkowi tych pierwiastków w wodzie, nasuwała przypuszczenie, że cukier ten, podobnie jak i jego izomery i polimery, przedstawiają pewnego rodzaju połączenia węgla z wodą, przypuszczenie jałowe, nie dające wskazówki co do drogi po której należałoby kroczyć, aby konstytucyę cukrów wyśledzić we wszystkich jej szczegółach. Pomimo to literatura wykazuje szereg śmiałych prób uporania się z tym trudnym problematem na papierze, a próby te papierowe też tylko owoce przyniosły.

---

[1]) Marchlewski: Rozpr. Akad. Umiejęt. Kraków T. 42, Ser. A, str. 471.

Na stopie racyonalnej postawił tę kwestyę właściwie dopiero Kiliani. Usiłowania jego skierowane były przedewszystkiem do wykrycia owego węglowodoru lub węglowodorów, od których pochodzą najprostsze cukry. Przedtem wprawdzie przypuszczano już, że pochodzą one od normalnego heksanu, ale dowodów ścisłych nie posiadano. Praca Kilianiego miała jednak znaczenie jeszcze donioślejsze, albowiem umożliwiła zrozumienie różnicy konstytucyi glukozy i fruktozy, z których obie pochodzą od normalnego heksanu, t. j. rozstrzygnęła już w znacznym stopniu kwestyę dotyczącą funkcyi poszczególnych atommów wodoru i tlenu w odpowiednich cząsteczkach.

Okoliczność, że pod wpływem środków redukujących glukoza przemienia się w mannit, zawierający o dwa atomy wodoru więcej, nasuwała przypuszczenie, że ciała te stoją do siebie w stosunku aldehydu i alkoholu. Glukozę uważano jako aldehyd pięciowartościowego alkoholu, budowy następującej:

$$CH_2 . OH . CH . OH . CH . OH . CH . OH . CH . OH . C{=}O \diagdown H$$

Ale lewuloza zachowuje się przy redukcyi zupełnie analogicznie, wobec czego należało jej nadać wzór podobny, wystarczający jednak do odróżnienia jej od glukozy; wybrano wzór ketonowy:

$$CH_2 . OH . CH . OH . CH . OH . CH . OH . CO . CH_2OH,$$

przyznając, że równie dobre usługi odda wzór z innem stosunkowem położeniem grupy karbonilowej.

Fundamentalna reakcya Kilianiego[1]), która tak bogatą była w następstwa, polegała na kondensacyi kwasu pruskiego z cukrami. Wyszedł on z założenia, że, w razie prawdopodobieństwa powyższych wzorów, reakcya z kwasem pruskim musi mieć miejsce, albowiem aldehydy i ketony szeregu alifatycznego bez wyjątku z kwasem tym

---

[1]) Ann. **205**, 190 (1880). Ber. **17**, 1296 (1884).

reagują, wytwarzając związki przez addycyę, t. zw. cyanohydryny [1]):

$$\begin{matrix}R \\ R\end{matrix}\!\!>C=O+HCN=\begin{matrix}R \\ R\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}OH \\ CN\end{matrix}$$

$$\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{R-C}}=O+HCN=\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{R-C}}\!\!<\!\!\begin{matrix}OH \\ CN\end{matrix}.$$

Tlen jak widzimy w wytworzonych ciałach posiada funkcye tlenu hydroksylowego, a ponieważ grupę cyanową można przemienić działaniem środków hydrolitycznych w grupę karboksylową, więc reakcya cyanohydrynowa prowadzić może ostatecznie do nowych hydroksykwasów, których szczegółowsze badanie dało bardzo doniosły rezultat w chemii cukrów. Glukoza, jako przypuszczalny aldehyd, daje z kwasem pruskim cyanohydrynę, według równania:

$$C_5H_{11}O_5.C\!\!\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix}+HCN=C_5H_{11}O_5.C\!\!\begin{matrix}\nearrow OH \\ - CN \\ \searrow H\end{matrix},$$

a wytworzony hydroksynitryl, pod wpływem kwasów mineralnych, oksykwas:

$$C_5H_{11}O_5.C\!\!\begin{matrix}\nearrow OH \\ - COOH \\ \searrow H\end{matrix}.$$

Zupełnie analogicznie zachowuje się lewuloza, i ona daje jako ostateczny produkt:

$$C_5H_{11}O_5C\!\!\begin{matrix}\nearrow OH \\ - COOH. \\ \searrow H\end{matrix}$$

W obu wytworzonych kwasach można podstawić wprowadzone grupy hydroksylowe, jak również uprze-

---

[1]) Porównać str. 40.

dnio znajdujące się w tych cukrach, przez atomy wodoru, poddając wspomniane kwasy działaniu redukującemu kwasu jodowodorowego. Jako rezultat tej redukcyi otrzymuje się dwa kwasy izomeryczne, empirycznego składu $C_6H_{13}COOH$, których badanie porównawcze dało wyniki następujące:

Kwas, otrzymany opisaną drogą z glukozy, okazał się identycznym z normalnym kwasem heptylowym, otrzymanym z α-chloroheksanu za pośrednictwem nitrylu, posiada więc budowę:

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . COOH.$$

Kwas natomiast otrzymany z lewulozy, okazał się identycznym z kwasem metylo-butylo-octowym:

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown COOH \end{array} .$$

Interpretacya tych wyników, w odniesieniu do budowy cukrów, z których kwasy te otrzymano, prowadzi, jak łatwo zrozumieć, do wzorów wyżej podanych dla lewulozy i glukozy. Normalny kwas heptylowy powstać mógł jedynie dzięki podstawieniu sześciu grup hydroksylowych, przyłączonych do sześciu atomów węgla przez wodór, czyli, że kwas n-heptylowy powstał z ciała:

$$CH_2.OH.CH.OH.CH.OH.CH.OH.CH.OH.\overset{\diagup COOH}{CH}.OH\ .$$

Układ ostatni w tym łańcuchu, zawierający grupę karboksylową, powstał za pośrednictwem reakcyi cyanohydrynowej i, znajdując się przy końcu łańcucha, mógł oczywiście powstać jedynie z układu aldehydowego, a nie ketonowego. Zamiast układu:

$$\overset{\diagup COOH}{CH} - OH, \text{ możemy więc wstawić układ } \overset{\diagup H}{C} = O$$

i otrzymamy wtedy przez rekonstrukcyę wsteczną wzór dla glukozy:

$$CH_2 . OH . (CH . OH)_4 . COH.$$

Postępując w analogiczny sposób w przypadku kwasu metylo-butylooctowego, otrzymamy:

$$CH_2 . OH . CH . OH . CH . OH . CH . OH — C — CH_2 . OH.$$

$$\diagup \diagdown$$

$$OH \quad COOH$$

W tym przypadku układ karboksylowy znajdujemy nie przy końcu normalnego łańcucha węgli, lecz w związku z drugim węglem tego łańcucha, czyli, że kompleks:

$$— C —$$

$$\diagup \diagdown$$

$$OH \quad COOH$$

mógł powstać jedynie z grupy karbonilowej za pośrednictwem reakcyi cyanohydrynowej. Wstawiając tę grupę na miejsce układu:

$$C$$

$$\diagup \diagdown$$

$$OH \quad COOH$$

otrzymamy wreszcie wzór dla lewulozy:

$$CH_2 . OH — CH . OH — CH . OH — CH . OH — CO — CH_2 . OH$$

według którego cukier ten jest ketonem, pochodną normalnego heksanu, z grupą karbonilową w pozycyi β.

Wnioski te, dotyczące budowy podstawowych cukrów, znalazły zresztą poparcie jeszcze w reakcyach zupełnie odmiennego typu, o których niebawem będzie mowa.

Reakcyę Kilianiego stosowano z wielkiem powodzeniem do całego szeregu innych cukrów podówczas już znanych, a także do syntezy nowych cukrów według sposobu wynalezionego przez Fischera. Szczególnie ważne rezultaty, mające znaczenie przełomowe, otrzymano poddając arabinozę działaniu kwasu pruskiego [1]). Ciału temu

[1]) Ber. **19**, 3029 (1886); **20**, 339 (1887); **20**, 133 (1887).

przypisywano wzór $C_6H_{12}O_6$, t. j. sądzono, że jest również izomerem glukozy. Z badań jednak Kilianiego przekonano się, że wzór ten jest błędny, że mamy tutaj do czynienia z cukrem o pięciu atomach węgla, rezultat o tyle niespodziewany, że nie zgadzał się z ogólnie utartem mniemaniem, że wszelkie cukry muszą zawierać sześć atomów węgla albo iloczyn tej liczby. Oksynitryl otrzymany z arabinozy, przeistoczony w odpowiedni kwas, i ostatni poddany redukcyi, dał ostatecznie skądinąd już znany kwas kapronowy budowy:

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO\,OH,$$

czyli kwas n-pentylowy, pochodny normalnego pentanu. Rekonstruując wzór arabinozy analogicznie, jak to uczyniliśmy wyżej, otrzymamy:

$$CH_2 . OH . CH . OH . CH . OH . CH . OH . C \overset{=O}{\underset{\diagdown H}{}}.$$

W oświetleniu tem arabinozę można uważać za produkt utlenienia, aldehyd, pięciowartościowego alkoholu, pentytu: $CH_2 . OH . CH . OH . CH . OH . CH . OH . CH_2OH$.

Niebawem przekonano się, że arabinoza nie jest jedynym wyjątkiem z pod owej reguły, głoszącej, że cukier musi zawierać conajmniej sześć atomów węgla, stwierdzono, że i t. zw. ramnoza należy właściwie do typu cukrów, zawierających pięć atomów węgla, a potem odkryto cukry, zawierające tylko cztery lub trzy atomy węgla t. zw. tetrozy i triozy, zgodzono się wreszcie i na to, że za najprostszy cukier może być uważany aldehyd glikolowy:

$$\begin{array}{l} CH_2 . OH . \\ | \\ C = O \\ \diagdown H \end{array}$$

Z drugiej strony przekonano się, że liczbę sześciu węgli można też stopniowo przekroczyć i otrzymywać

cukry o siedmiu, ośmiu, nawet dziewięciu atomach węgla. Do ciekawych tych zdobyczy powrócimy jeszcze w tym szkicu, na razie zaś omówimy dalsze dowody konstytucyi cukrów zasadniczych.

Wnioski Kilianiego znalazły poparcie zapomocą eksperymentów, z reakcyą cyanohydrynową niemających nic wspólnego. Jeżeli wzory nadane przez tego badacza glukozie i lewulozie są słuszne, w takim razie odczynniki, zwykle stosowane do wykrywania grup karbonilowych (ketonowych) i aldehydowych, powinny i w zastosowaniu do cukrów dać wyniki dodatnie. Stwierdzono w istocie, że zarówno glukoza jak i lewuloza dają oksimy, których budowę można przedstawić w sposób następujący:

$$\begin{array}{lcl} CH_2.OH & \qquad & CH_2.OH \\ | & & | \\ CH.OH & & CH.OH \\ | & & | \\ CH.OH & & CH.OH \\ | & & | \\ CH.OH & & CH.OH \\ | & & | \\ CH.OH & & C=NOH \\ | & & | \\ C=NOH & & CH_2.OH \\ | & & \\ H & & \end{array}$$

oksim glukozy   oksim lewulozy

Podobnie też cukry wspomniane reagują z fenilohydrazynem [1]), dając typowe hydrazony, w myśl równania:

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ (CH.OH)_4 \\ | \\ C=O \\ | \\ H \end{array} + H_2N.NH.C_6H_5 = \begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ (CH.OH)_4 \\ | \\ C=N.NHC_6H_5 \\ | \\ H \end{array} + H_2O.$$

[1]) Fischer. Ber. 23, 2114 (1890). 27, 3189 (1894).

Reakcya odbywa się według tego równania tylko w temperaturach nizkich, w temp. wyższych np. w punkcie wrzenia wody, glukoza, podobnie jak i lewuloza łączą się z dwiema cząsteczkami fenilohydrazynu. Reakcyę tę tłumaczy się, przyjmując utlenianie się jednej grupy — CH.OH— na grupę CO, mianowicie tej, która sąsiaduje z układem aldehydowym glukozy, a następstwem tego będzie możność reagowania utworzonego kompleksu z dwiema cząsteczkami fenilohydrazynu:

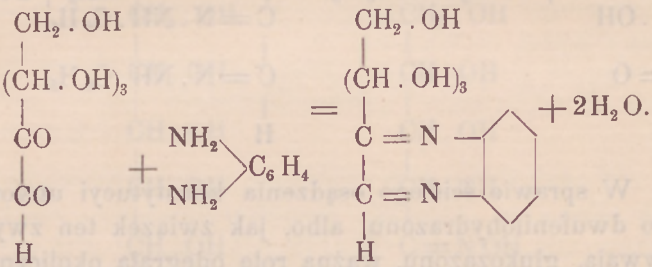
$$
\begin{array}{l}
CH_2 . OH \\
| \\
(CH . OH)_3 \\
| \\
CH . OH \\
| \\
C = O \\
| \\
H
\end{array}
+ 3 NH_2 . NH C_6 H_5 =
\begin{array}{l}
CH_2 . OH \\
| \\
(CH . OH)_3 \\
| \\
C = N . NH . C_6 H_5 \\
| \\
C = N . NH . C_6 H_5 \\
| \\
H
\end{array}
+ NH_2 . C_6H_5 + NH_3 + 2 H_2O.
$$

W sprawie ścisłego osądzenia konstytucyi utworzonego dwufenilohydrazonu, albo, jak związek ten zwykle nazywają, glukozazonu, ważną rolę odegrała okoliczność, że lewuloza daje ten sam związek, który w podobnych warunkach wytwarza się z glukozy. Ponieważ lewuloza zawiera grupę karbonilową w pozycyi β, to oczywiście jest rzeczą wysoce prawdopodobną, że układ $CH_2 . OH$, sąsiadujący z nią uległ podobnemu utlenieniu, jak układ CH . OH w glukozie, czyli, że rodniki fenilohydrazynowe przyczepione są do dwu pierwszych węgli układu normalnego heksanowego. Za tem formułowaniem przemawia zresztą bezwzględnie okoliczność następująca.

Działając kwasem chlorowodorowym na glukozazon, można odszczepić oba układy fenilohydrazynowe, przyczem powstać musi ciało, zawierające układ karbonilowy i aldehydowy w pozycyach sąsiadujących, jeżeli powyższy wzór dla glukozazonu jest słuszny:

$$\begin{array}{l} CH_2 . OH \\ | \\ (CH . OH)_3 \\ | \\ C{=}N . NHC_6H_5 \\ | \\ C{=}N . NHC_6H_5 \\ | \\ H \end{array} \begin{array}{c} H_2O \\ + \\ H_2O \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 . OH \\ | \\ (CH . OH)_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CO \\ | \\ H \end{array} + 2NH_2 . NHC_6H_5 .$$

Zachowanie się wreszcie otrzymanego ketoaldehydu względem o-fenilenodwuaminu dowodzi, że grupy CO i COH sąsiadują rzeczywiście z sobą, gdyż w reakcyi tej powstaje azyn w myśl równania:



Zdobyte w ten sposób poglądy na budowę glukozy i lewulozy, choć jak zobaczymy później, nie mogły mieć wartości bezwzględnej i w części uległy nawet modyfikacyi, uprawniały nadzieję, że próby syntetycznego otrzymania cukrów mogą mieć szanse powodzenia. Nadzieje te ziściły się w istocie w całej pełni.

Już w roku 1860 udowodnił Carlet[1]), że niektóre wielowartościowe alkohole np. dulcyt, dają przy utlenieniu cukry, spostrzeżenie, sprawdzone później przez Gorup-Besaneza[2]) i Daferta[3]). W r. 1863 van Deen[4])

[1]) Jahresbericht 1860, 250.

[2]) Ann. 118, 257 (1861).

[3]) Ber. 17, 227 (1884).

[4]) Jahresbericht 1863, 501.

znalazł, że utlenianie gliceryny prowadzi do ciała, podobnego do glukozy.

Usiłowania późniejsze Fischera uzupełniły te pierwsze, nader ważne spostrzeżenia. Udowodnił on przedewszystkiem, że dulcyt daje przy utlenieniu dwa cukry, fruktozę (lewulozę) i nowy cukier, mannozę, dalej, że produkt utlenienia gliceryny, t. zw. gliceroza jest mieszaniną dwu ciał, aldehydu glicerynowego $CH_2 . OH . CH . OH . C{=}O$ i dwu-

$$\diagdown H$$

oksyacetonu $CH_2 . OH . CO . CH_2 . OH$, i wreszcie, że erytryt, czterowartościowy alkohol daje przy utlenieniu nowy cukier, erytrozę. Pierwsze te zdobycze, choć same przez się niezbyt doniosłe, przekonały, że problemat syntezy cukrów nie leży poza granicami możliwości. Niebawem znaleziono też drogę, która prowadzi do celu. W roku 1861 przekonał się Butlerow[1]), że trójoksymetylen, polimer aldehydu mrówkowego, posiadający skład empiryczny taki sam jak glukoza — (CH_2O) —, przemienia się pod wpływem wodzianu wapnia w ciało słodkie, podobne do cukru. Baeyer[2]) przypuścił, że ciało to powstaje w następstwie zwykłej kondensacyi sześciu cząsteczek aldehydu mrówkowego, i że tą samą drogą odbywa się synteza cukru w roślinach, które zapomocą chlorofilu produkują naprzód z bezwodnika węglowego i pary wodnej procesem redukcyi aldehyd mrówkowy. Tą samą reakcyą zajął się później Oskar Loew[3]) i otrzymał cukier według niego odmienny od cukru otrzymanego przez Butlerowa, któremu nadał nazwę formozy. Spostrzeżenia tych autorów uzupełnił później znakomicie Fischer, zbadawszy uprzednio szczegółowo zachowanie się dwubromku akroleiny względem wodzianu barowego. Następstwem współdziałania

---

[1]) Ann. **120**, 295 (1861).
[2]) Ber. **3**, 66 (1870).
[3]) J. pr. Ch. [2], **33**, 221 (1886).

tych ciał jest produkt podobny do cukru, złożony z dwu ciał odmiennych: α-akrozy i β-akrozy:

$$2\,C_3H_4OBr_2 + 2\,Ba(OH)_2 = C_6H_{12}O_6 + 2\,BaBr_2.$$

Fischer zdołał niebawem udowodnić, że α-akroza znajduje się w surowym produkcie, otrzymanym według metody Butlerowa i w formozie Loewa, a w szczególnie znacznych ilościach w t. zw. metozie, otrzymanej przez Loewa działaniem ołowiu i tlenku manganowego na roztwór wodny aldehydu mrówkowego. Akroza owa, okazała się ciałem nader interesującem, produkt jej reakcyi z fenilohydrazynem, α-akrozazon posiadał własności nader zbliżone do własności glukozazonu, a różnił się od ostatniego tylko tem, że nie skręcał płaszczyzny polaryzowanego światła.

Powstała wtedy natychmiast myśl, że α-akrozazon stoi w takim stosunku do glukozazonu, jak kw. gronowy do kw. winnego, t. j. że jest formą racemiczną, złożoną z równych ilości ozazonów skręcających płaszczyznę polaryzowanego światła w przeciwne strony, że α-akroza jest racemiczną formą glukozy albo lewulozy i wreszcie, że sześciowartościowy alkohol odpowiadający α-akrozie jest również związkiem racemicznym. Otrzymywanie ostatniego udało się zapomocą metody, poraz pierwszy zastosowanej do glukozazonu, polegającej na rozkładzie tego związku zapomocą stężonego kwasu solnego, przyczem powstaje keto-aldehyd, t. zw. oson (patrz wyżej). Oson pod wpływem środków redukujących przemienia się naprzód w ketozę typu fruktozy, która pod wpływem dalszego działania środka redukcyjnego daje sześciowartościowy alkohol. Przemiany te uwidaczniają następujące wzory:

$CH_2 . OH$		$CH_2 . OH$		$CH_2 . OH$
|		|		|
$(CH . OH)_3$		$(CH . OH)_3$		$(CH . OH)_3$
|	→	|	→	|
CO		CO		$CH . OH$
|		|		|
COH		CH_2OH		$CH_2 . OH$
oson		ketoza		sześciowartościowy alkohol

Reakcya ta, która, jak widzimy, umożliwia przemianę glukozy (lub wogóle aldozy) w fruktozę (lub wogóle ketozę), zastosowana do α-akrozazonu dała w rezultacie t. zw. α-akryt, nader podobny do mannitu, lecz w odróżnieniu od niego optycznie bierny. O konstytucyi α-akrozy reakcya ta wprawdzie nic nie orzeka, może ona być zarówno aldozą jak i ketozą, dopiero późniejsze spostrzeżenia przemówiły na korzyść wzoru ketonowego, jak również za wnioskiem, że α-akroza jest formą racemiczną fruktozy. Cel syntezy glukozy wobec tych zdobyczy stawał się coraz bliższym urzeczywistnienia, pomimo to przejście od akrozy do cukrów naturalnych rozbijało się o niezmierne techniczne trudności w otrzymywaniu większych ilości akrozy; szukano tedy innych dróg, które też niebawem znaleziono.

Dawniejsze, przypuszczenie, że glukoza jest aldehydem mannitu, które opierało się na spostrzeżeniu, że glukoza w pewnych warunkach poddana redukcyi przemienia się w mannit, okazało się błędnem, albowiem reakcya odwrotna, utlenianie mannitu nie daje glukozy, a natomiast obok fruktozy cukier nowy t. zw. mannozę, o którym wyżej już wspominaliśmy. Szczegółowe badanie mannozy przekonało, że konstytucya jej w myśl teoryi strukturalnej jest identyczną z budową glukozy, że jest podobnie jak ostatnia aldozą. Różnica więc tych dwu cukrów polegać musi na różnym przestrzeniowym układzie atomów wewnątrz ich cząteczek. Niebawem przekonano się też, który z układów węglowych powoduje tę różnicę. Mannoza mianowicie daje fenilohydrazon odmienny od fenilohydrazonu glukozy, lecz tworzy z nadmiarem fenilohydrazynu ozazon identyczny z glukozazonem. Ponieważ glukozazon ma budowę:

$$\begin{array}{llcl} CH_2 . OH . (CH . OH .)_3 . & C & \text{———} & CH \\ & \| & & \| \\ & N - NH\,C_6H_5 & & N - NH\,C_6H_5 \end{array}$$

więc część cząsteczki: $CH_2 . OH (CH . OH)_3$ — w glukozie

i mannozie musi być identyczna, podobnie jak i charakter końcowych grup aldehydowych, a zatem tylko różny układ przestrzeniowy atomów i grup przyczepionych do drugiego atomu normalnego szeregu, który oznaczymy gwiazdką, powodować musi różnicę w zachowaniu się glukozy i mannozy:

$$CH_2 . OH . (CH . OH)_3 . \overset{*}{C}H . OH — COH.$$

Z tego rozumowania wynika, że wszelkie pochodne mannozy, w których układ drugiego atomu węgla nie został zmieniony, muszą być odmienne od analogicznych pochodnych glukozy. Podobnie jak ostatnia pod wpływem słabych środków utleniających przeobraża się, dzięki przemianie grupy aldehydowej w karboksylową, w kwas glukonowy, tak samo mannoza daje kwas mannonowy, odmienny od tamtego. Wyosobnienie kwasu mannonowego w stanie czystym napotyka wielkie trudności, F i s c h e r jednak znalazł sposób na przezwyciężenie i tej trudności. Przekonał się on mianowicie, że kwas mannonowy, jak wogóle podobne kwasy węglowodanowe, reaguje w wodnym roztworze w wyższych temperaturach z fenilohydrazynem, wytwarzając hydrazyd trudno rozpuszczalny, łatwy do wyosobnienia:

$$CH_2 . OH . (CH . NH)_4 . CO OH + NH_2 . NH C_6 H_5 = H_2 O +$$
$$+ CH_2 . OH (CH . OH)_4 . CO — NH . NH C_6 H_5 .$$

Wodorotlenkiem barowym można utworzony hydrazyd rozłożyć na kwas mannonowy i fenilohydrazyn, a po odparowaniu wreszcie płynu wydziela się po ochłodzeniu bezwodnik wewnętrzny kwasu mannonowego t. zw. mannolakton, składu $C_6 H_{10} O_6$. W tym stadyum badań F i s c h e r a wielką przysługę oddał przypadek. K i l i a n i badając zachowanie się arabinozy względem kwasu pruskiego otrzymał kwas arabinozokarbonowy, który wytwarza z łatwością lakton składu $C_6 H_{10} O_6$, a więc składu takiego samego jak kw. mannonowy, którego własności okazały się pod każdym względem, z wyjątkiem jednego, iden-

tyczne z własnościami laktonu odkrytego przez Fischera. Różnica polegała tylko na tem, że podczas gdy lakton kw. mannonowego skręcał płaszczyznę polaryzowanego światła w prawo, lakton otrzymany przez Kilianiego skręcał o tyleż stopni w lewo. Mieszanina równych ilości tych ciał okazała się optycznie bierną. Wobec tego można było z całą stanowczością twierdzić, że wspomniane dwa laktony stoją w takim stosunku do siebie, jak kwas prawoskrętny winny do lewoskrętnego, a owa optycznie bierna ich mieszanina jest analogiem kwasu gronowego. Po stwierdzeniu tych stosunków Fischer przystąpił do rekonstrukcyi aldehydów, t. j. cukrów z dwu omawianych kwasów karbonowych, względnie ich laktonów. Lakton kwasu mannonowego dał pod wpływem redukcyi zapomocą ortęci sodowej w roztworze kwaśnym, jak można się było spodziewać zwykłą mannozę, którą odtąd nazywano d-mannozą, lakton zaś kwasu arabinozokarbonowego dał zupełnie analogiczny cukier, lecz skręcający w równym stopniu w stronę przeciwną, nazywany l-mannozą, podczas gdy wreszcie mieszanina równocząsteczkowa obu laktonów dała cukier optycznie bierny t. zw. i-mannozę[1]). Każdy z tych cukrów przy pomocy silniejszej redukcyi przemienia się w odpowiedni alkohol, otrzymujemy więc d-mannit, l-mannit i i-mannit. Badanie szczegółowe ostatniego dało znamienny rezultat mianowicie, że jest on pod każdym względem identyczny z wyżej omawianym α-akrytem. W ten sposób zeszły się dwie drogi, po których postępował eksperyment syntetyczny, α-akryt dostępny drogą bezpośredniej syntezy z elementów, lecz otrzymywanie którego w większych ilościach przedstawia wielkie trudności techniczne, otrzymać można inną drogą, łatwiejszą, wychodząc z d-mannitu i arabinozy. Ażeby dokończyć syntezy całkowitej cukrów naturalnych należało jeszcze wy-

[1]) Litera d, l, i oznaczają dexter, laevus względnie inactive (nieczynny).

szukać przejście od α-akrytu, czyli nieczynnego mannitu do odmian optycznie czynnych. α-Akryt czyli i-mannit przemienia się pod wpływem środków utleniających naprzód w i-mannozę a następnie w kwas i-mannonowy, ostatni zapomocą frakcyonowanej krystalizacyi jego soli strychninowej albo morfinowej można rozłożyć na sole kwasu d-mannonowego i l-mannowego, z których po wydzieleniu zasad, otrzymać można przez redukcyę l-mannozę i d-mannozę. Ostatnia daje jak wiadomo z fenilohydrazynem ozazon identyczny z glukozazonem, w który przemienić można także lewulozę czyli fruktozę, a ponieważ ozazony można przemienić w odpowiednie osony, z których powstają przy redukcyi ketozy, więc łatwo było za pośrednictwem d-mannozazonu (= d-glukozazonu) przejść do lewulozy, która od tej chwili, chcąc wyrazić przynależność jej do d-mannitu otrzymała nazwę d-lewulozy, pomimo, że skręca płaszczyznę polaryzowanego światła w lewo. Podobną drogą możnaby dojść wychodząc z ozazonu l-mannozy do antimeru lewulozy, t. j. do l-lewulozy. Ostatnią otrzymano w rzeczywistości jednak inną drogą, mianowicie przez fermentacyę α-akrozy, która jak to już wspominaliśmy jest i-fruktozą; drożdże w tym przypadku zużywają w procesie życiowym d-fruktozę, pozostawiają natomiast nietkniętą l-fruktozę. Tutaj musimy przytoczyć też dowód, że α-akroza jest ketozą, cukrem nieidentycznym z i-mannozą. Ostatnia daje mianowicie dobrze krystalizujący się fenilohydrazon, podczas gdy fenilohydrazon α-akrozy jest olejem, dotychczas nie dającym się krystalizować.

Syntetyczne otrzymanie d-mannozy było szczeblem przedostatnim w całkowitej syntezie glukozy, cukru, który ze względu na rolę swoją w państwie roślinnym i zwierzęcym najwięcej budzi zainteresowania.

Jak już wyżej nadmieniliśmy różnica pomiędzy glukozą i mannozą, powoduje się li tylko różnem ugrupowaniem przestrzeniowem rodników, stojących w związku z węglem, sąsiadującym z układem aldehydowym. Korzy-

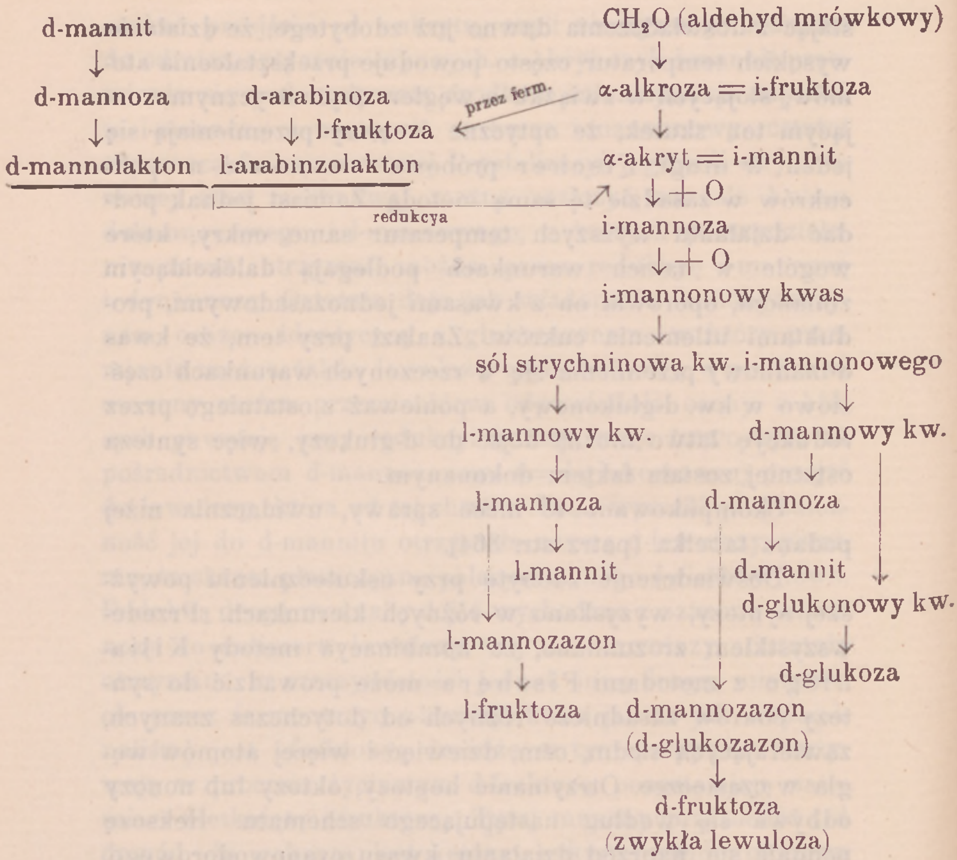
stając z doświadczenia dawno już zdobytego, że działanie wysokich temperatur często powoduje przekształcenia atomów, stojących w związku z węglem asymetrycznym, mającym ten skutek, że optyczne izomery przemieniają się jeden w drugi, Fischer próbował zastosować na polu cukrów w zasadzie tę samą metodę. Zamiast jednak poddać działaniu wyższych temperatur same cukry, które wogóle w takich warunkach podlegają dalekoidącym zmianom, operował on z kwasami jednozasadowymi, produktami utlenienia cukrów. Znalazł przy tem, że kwas d-mannowy przemienia się w rzeczonych warunkach częściowo w kw. d-glukonowy, a ponieważ z ostatniego przez redukcyę łatwo można dojść do d-glukozy, więc synteza ostatniej została faktem dokonanym.

Skomplikowane te nieco sprawy, uwidacznia niżej podana tabelka (patrz str. 364).

Doświadczenie zdobyte przy uskutecznieniu powyższej syntezy, wyzyskano w różnych kierunkach. Przedewszystkiem zrozumiano, że kombinacya metody Kilianiego z metodami Fischera może prowadzić do syntezy cukrów zasadniczo różnych od dotychczas znanych, zawierających siedm, ośm, dziewięć i więcej atomów węgla w cząsteczce. Otrzymanie heptozy, oktozy lub nonozy odbywa się według następującego schematu. Heksozę poddaje się naprzód działaniu kwasu cyanowodorowego, a otrzymaną cyanohydrynę przeobraża w kwas karbonowy, względnie jego lakton. Przez redukcyę ostatnich podstawia się grupę karboksylową przez aldehydową i dochodzi w ten sposób do cukru, zawierającego o jeden atom węgla więcej niż glukoza. Stosując tę samą przemianę do heptozy otrzymuje się oktozę i t. d.

Jako uzupełnienie powyższej metody poznano też sposób odbudowywania cukrów do cukrów o mniejszej ilości atomów węgli, uzupełnienie, które, jak zobaczymy, miało także doniosłe znaczenie teoretyczne.

Po poznaniu zasadniczych przemian cukrów, ich bu-



dowy i syntezy pozostaje teraz omówić najważniejszą może stronę badań F i s c h e r a, mianowicie wyznaczenie każdemu cukrowi, których teorya v a n't H o f f a i L e B e l a przewiduje jak widzieliśmy 16, i których 11 już otrzymano, wzoru konfiguracyjnego. Dotyczasowe środki nasze nie wystarczają wprawdzie do wyznaczenia bezwzględnego położenia przestrzeniowego atomów wewnątrz cząsteczki, jesteśmy jedynie w stanie sprowadzać różne układy do pewnego, dowolnie obranego typu i tym sposobem nadać każdemu cukrowi i jego pochodnej wzór

konfiguracyjny, umożliwiający odróżnienie go racyonalne od przestrzeniowych swoich izomerów.

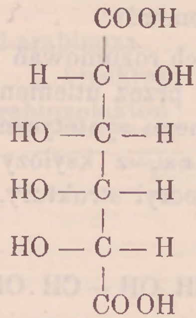
Punktem wyjścia odnośnych rozumowań Fischera był kwas cukrowy, otrzymany przez utlenienie glukozy, a także gulozy, cukru otrzymanego syntetycznie, według metody Kilianiego-Fischera, z ksylozy (pentozy). Budowa tego kwasu, w myśl teoryi struktury, jest następująca:

COOH — CH.OH — CH.OH — CH.OH — CH.OH — COOH,

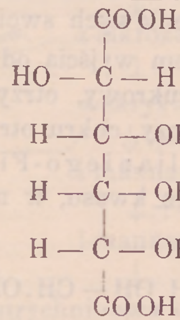
ciało to zawiera więc cztery asymetryczne węgle, a uwzględniając okoliczność, że cząsteczka sama w tym przypadku jest symetryczną, może występować tylko w 10 różnych konfiguracyach (patrz rozdział o teoryi węgla asymetrycznego). Ilość możliwych konfiguracyj zmniejsza się jeszcze ze względu na fakt, że dwa cukry, mianowicie d-glukoza i d-guloza dają przy utlenieniu ten sam kwas d-cukrowy, o budowie symetrycznej. Cukry te muszą się różnić konfiguracyą, a różnica ta musi wystąpić także w konfiguracyi ich produktu utlenienia, czyli, że wzory przedstawiające symetryczną konfiguracyę (1—4 tablica na str. 335) są wykluczone. Pozostaje więc tylko sześć wzorów, które tutaj szczegółowo podamy:

5	9
COOH	COOH
HO — C — H	H — C — OH
H — C — OH	HO — C — H
HO — C — H	H — C — OH
HO — C — H	H — C — OH
COOH	COOH

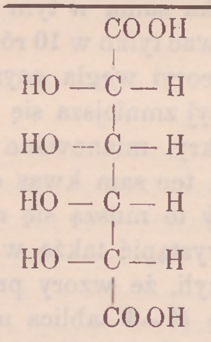
6



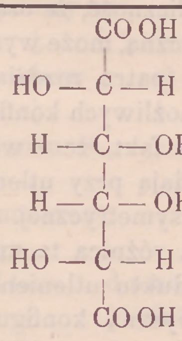
10



7



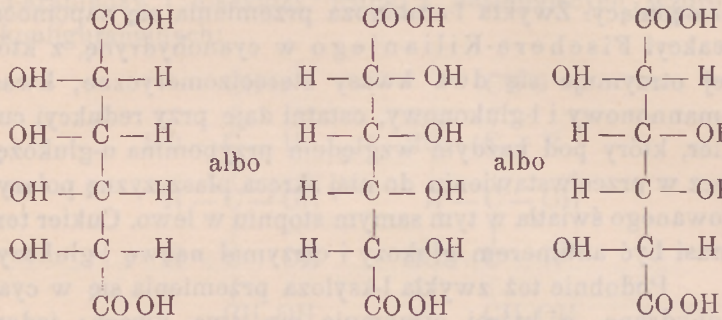
8



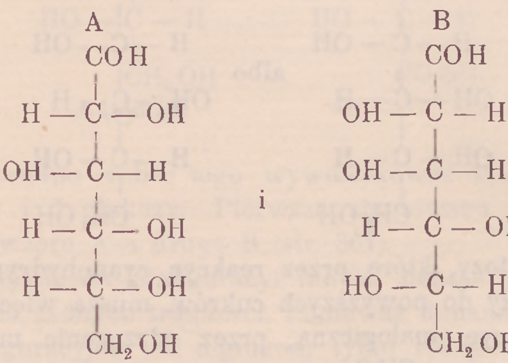
Numerowanie tych wzorów odpowiada tabelce na stronie 335.

Z pomiędzy nich odrzucić musimy, jako niemożliwe w danym przypadku, przedewszystkiem wzory 7 i 8, gdyż przedstawiają układy optycznie nieczynne, kwas zaś d-cukrowy jest optycznie czynny. Pozostają więc dwie pary wzorów 5, 9 i 6, 10, z których na zasadzie następującego rozumowania odrzucimy ostatnią. Kwas mannocukrowy, powstający przez utlenienie d-mannozy musi się różnić w tym samym stopniu od kwasu d-cukrowego, powstającego z glukozy, jak ostatnia różni się od d-mannozy. Różnica ta polega, jak widzieliśmy wyżej, li tylko na odmiennem przestrzeniowem położeniu układów najbliżej ułożonych względem grupy aldehydowej. Gdybyśmy

więc kwasowi d-cukrowemu nadali wzór 6 lub 10, to dla kwasu mannonowego otrzymalibyśmy:



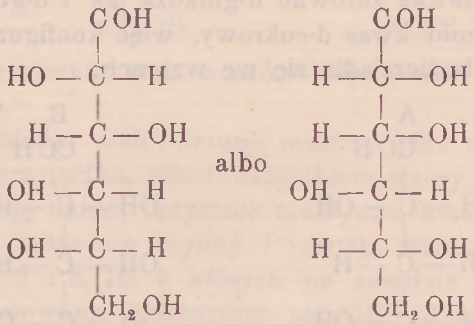
z których każdy jest jednak z tego względu niemożliwy, że przedstawia cząsteczkę nieczynną, podczas gdy kwas mannocukrowy jest optycznie czynny. Pozostają więc do wyboru li tylko wzory 5 i 9, z pomiędzy których dla kw. d-cukrowego F i s c h e r *dowolnie* wybrał wzór 9; kw. l-cukrowy posiadać wtedy będzie konfiguracyę 5. W odniesieniu do tego obranego wzoru można teraz oznaczyć także wzór konfiguracyjny, odpowiadający d-glukozie i innym cukrom. Ponieważ zarówno d-glukoza jak i d-guloza dają przy utlenieniu kwas d-cukrowy, więc konfiguracye tych dwu ciał odzwierciadlą się we wzorach:



z których każdy, w chwili podstawienia grup aldehydowej i $CH_2.OH$ przez karboksylową, staje się wzorem konfigura-

cyjnym kwasu d-cukrowego. Który z tych wzorów odpowiada d-glukozie, a który d-gulozie rozstrzyga się w sposób następujący. Zwykła l-arabinoza przemienia się zapomocą reakcyi Fischera-Kilianiego w cyanohydrynę, z której otrzymuje się dwa kwasy stereoizomeryczne, kwas l-mannonowy i l-glukonowy, ostatni daje przy redukcyi cukier, który pod każdym względem przypomina d-glukozę, lecz w przeciwstawieniu do niej skręca płaszczyznę polaryzowanego światła w tym samym stopniu w lewo. Cukier ten musi być antimerem glukozy i otrzymał nazwę l-glukozy.

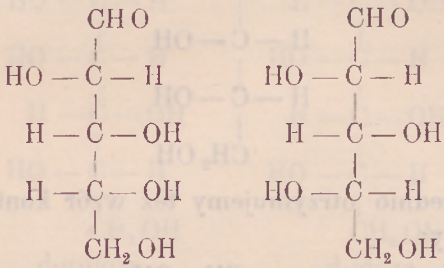
Podobnie też zwykła l-ksyloza przemienia się w cyanohydrynę, z której otrzymuje się dwa kwasy; jeden z nich daje przy redukcyi cukier, który musi być, na zasadzie zachowania się jego, uważany za antimer d-gulozy, t. zw. l-gulozą. Wnosić więc trzeba, że synteza heksoz z pentoz prowadzi w *danym przypadku* do przedstawicieli lewego szeregu cukrów, których konfiguracye łatwo skonstatować; na zasadzie wzorów wyżej podanych dla cukrów prawego szeregu, otrzymamy mianowicie dla l-glukozy i l-gulozy jeden z następujących wzorów:



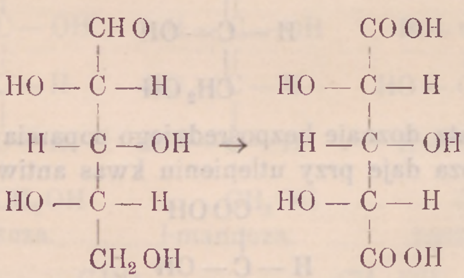
Pentozy, które przez reakcyę cyanohydrynową doprowadziły do powyższych cukrów, muszą więc posiadać konfiguracyę analogiczną, przez odrzucenie mianowicie

CHO
|
układów OH — C — H, które przybyły przy reakcyi Ki-

lianiego-Fischera i podstawienie na ich miejscu grupy aldehydowej otrzymamy dla cukrów szeregu prawego, d-arabinozy i d-ksylozy, jeden z następujących wzorów konfiguracyjnych:



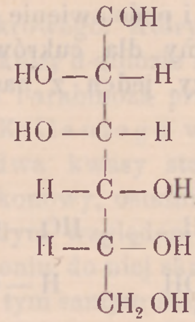
z których, jak zobaczymy, drugi musi przedstawiać konfiguracyę ksylozy, a więc pierwszy konfiguracyę arabinozy. Ksyloza daje mianowicie przy utlenieniu kwas nieczynny trójoksyglutarowy, a tworzenie się takiego ciała tłumaczy jedynie wzór drugi:



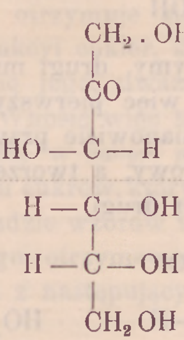
d-ksyloza

Nietrudno wobec tego wywnioskować konfiguracyę d-gulozy i d-glukozy. Pierwsza zbudowana musi być w myśl wzoru A a druga B (str. 367).

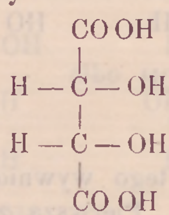
Przejście do konfiguracyi innych heksos nie przedstawia już żadnych trudności. Ponieważ d-mannoza różni się konfiguracyjnie od d-glukozy tylko różnym układem grup, przyczepionych do węgla sąsiadującego z grupą aldehydową więc wzór d-mannozy brzmi:



Bezpośrednio otrzymujemy też wzór konfiguracyjny dla d-fruktozy:

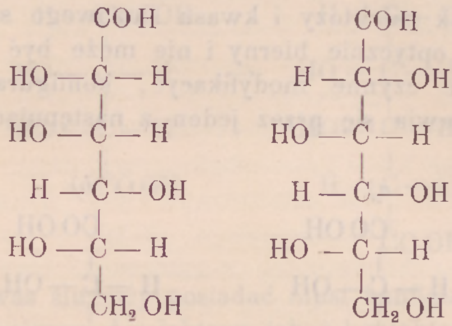


który zresztą doznaje bezpośredniego poparcia przez fakt, że d-fruktoza daje przy utlenieniu kwas antiwinny:



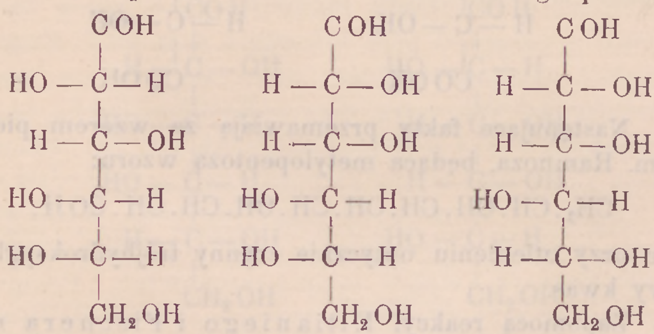
Konfiguracya idozy, cukru otrzymanego z gulozy w podobny sposób jak d-mannoza z d-glukozy (albo odwrotnie), mianowicie przez wytworzenie kw. gulonowego, przemianę ostatniego ogrzewaniem z pirydyną w kwas idonowy, i następną redukcyę, oznacza się w podobny sposób jak d-mannozy. Ponieważ guloza i idoza dają ten

sam ozazon, więc konfiguracye ich różnią się jedynie konfiguracyą układu, sąsiadującego z grupą aldehydową:

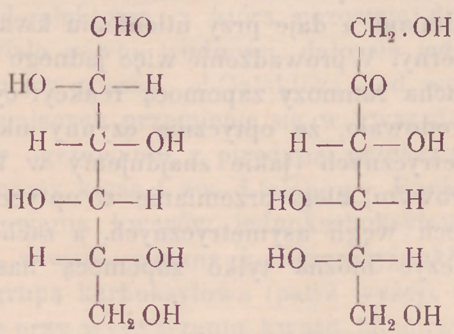


d-guloza. d-idoza.

Wzory antimerów powyższych cukrów wypływają bezpośrednio przez odwrócenie wzorów szeregu prawego:

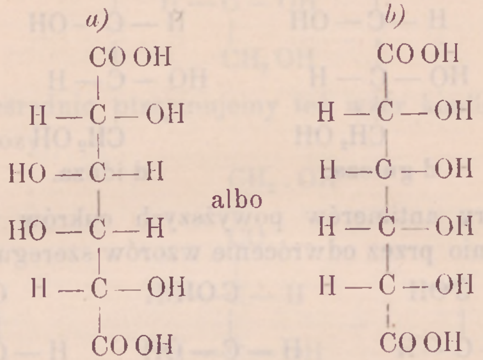


l-glukoza. l-mannoza. l-guloza.



l-idoza. l-fruktoza.

Cukry, należące do szeregu dulcytu, są opracowane nie tak gruntownie, ale konfiguracye najważniejszych ciał tej grupy, jak galaktozy i kwasu śluzowego są znane[1]). Ostatni jest optycznie bierny i nie może być rozłożony na optycznie czynne modyfikacye, konfiguracya więc jego przedstawia się przez jeden z następujących schematów:



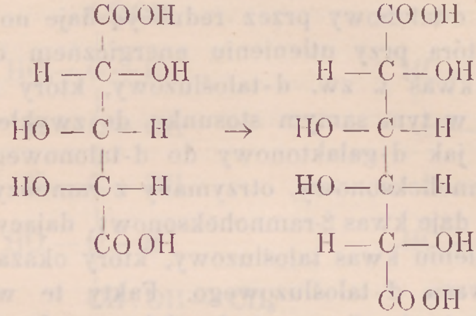
Następujące fakty przemawiają za wzorem pierwszym. Ramnoza, będąca metylopentozą wzoru:

$$CH_3.CH.OH.CH.OH.CH.OH.CH.OH.COH,$$

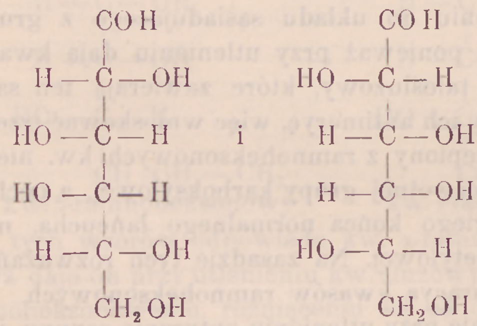
daje przy utlenieniu optycznie czynny trójhydroksyglutarowy kwas.

Zapomocą reakcyi Kilianiego i Fischera ramnoza przemienia się w dwa ramnoheksonowe kwasy, z których odmiana α daje przy utlenieniu kwas śluzowy, optycznie bierny. Wprowadzenie więc jednego atomu węgla do łańcucha ramnozy zapomocą reakcyi cyanohydrynowej spowodowało, że optycznie czynny układ trzech węgli asymetrycznych (jakie znajdujemy w kw. trójhydroksyglutarowym) uległ przemianie w optycznie bierny układ czterech węgli asymetrycznych, a zachowanie się takie tłumaczyć można tylko zapomocą następujących wzorów:

[1]) Ber. 27, 382 (1896).



a więc kwas śluzowy posiadać musi konfiguracyę *α*. Ponieważ zarówno d-galaktoza jak i l-galaktoza dają przy utlenieniu kwas śluzowy, więc dwa te antimery muszą posiadać wzory:

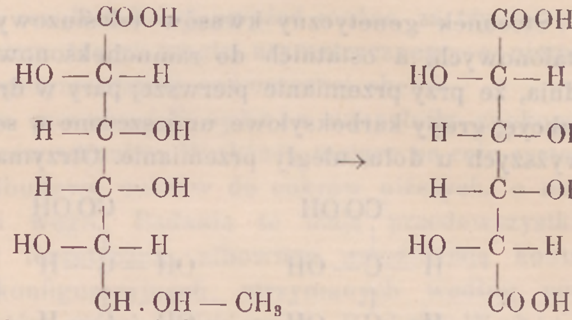


Rozstrzygnięcie, która z dwu tych konfiguracyj odpowiada d-galaktozie, a która pozostaje dla l-galaktozy, przedstawiało pewne trudności, dało się jednak osiągnąć w następujący sposób. d-Galaktoza pod wpływem środków utleniających przemienia się w kwas d-galaktonowy, który przy ogrzewaniu z pirydyną przekształca się częściowo w nowy kwas t. zw. d-talonowy. Ponieważ rezultatem ogrzewania kwasów jednokarboksylowych z pirydyną jest zawsze zmiana konfiguracyi układu sąsiadującego z grupą karboksylową (patrz wyżej), to przypuścić można, że przy wytwarzaniu kwasu talonowego zaszła ta sama zmiana.

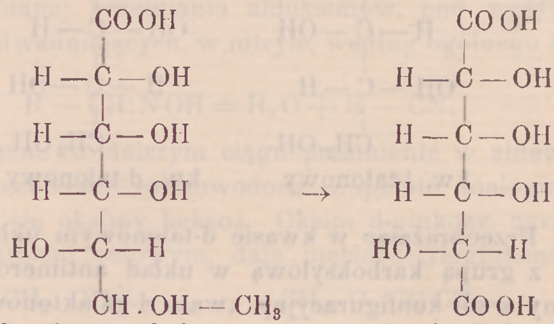
Kwas d-talonowy przez redukcyę daje nowy cukier d-talozę, która przy utlenieniu energicznem daje dwuzasadowy kwas t. zw. d-talośluzowy, który musi stać oczywiście w tym samym stosunku do zwykłego kwasu śluzowego jak d-galaktonowy do d-talonowego. Dalej, kwas α-ramnoheksonowy, otrzymany z ramnozy, ogrzany z pirydyną daje kwas β-ramnoheksonowy, dający przy dalszem utlenieniu kwas talośluzowy, który okazał się antimerem kwasu d-talośluzowego. Fakty te wystarczają do oznaczenia konfiguracyj d-galaktozy. Przedewszystkiem wynika z nich, że, gdy ramnoza albo jej pochodne ulegają utlenianiu dając pochodne tylko o pięciu atomach węgla, grupa metylowa ramnozy ulega kompletnemu odszczepieniu. α i β ramnoheksonowe kwasy są antimerami w odniesieniu do układu sąsiadującego z grupą karboksylową, a ponieważ przy utlenieniu dają kwas śluzowy względnie talośluzowy, które zawierają ten sam węgiel powodujący ich antimeryę, więc wnioskować trzeba, że węgiel odszczepiony z ramnoheksonowych kw. nie wchodził w skład pierwotnej grupy karboksylowej, a pochodzić musiał z drugiego końca normalnego łańcucha, mianowicie z grupy metylowej. Na zasadzie tych rozważań wyjaśnia się konfiguracya kwasów ramnoheksonowych. Ponieważ ramnoza daje przy utlenieniu optycznie czynny; identyczny z otrzymanym z l-arabinozy, kw. trójhydroksyglutarowy:

$$
\begin{array}{c}
\mathrm{COOH} \\
| \\
\mathrm{H-C-OH} \\
| \\
\mathrm{OH-C-H} \\
| \\
\mathrm{OH-C-H} \\
| \\
\mathrm{COOH}
\end{array}
$$

więc kwasy ramnoheksonowe muszą zawierać w sobie także konfiguracyę kw. trójhydroksyglutarowego czynnego:

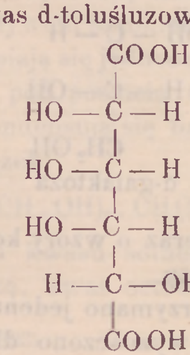
I


kw. α-ramnoheksonowy — kw. śluzowy

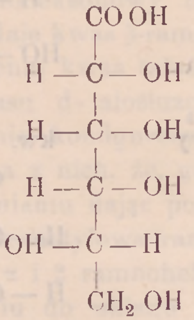
II


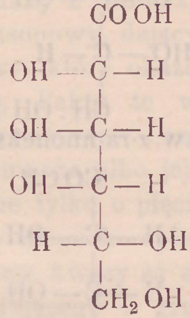
kw. β-ramnoheksonowy — kw. l-talośluz.

pierwszy z tych wzorów odpowiada kw. α-ramnoheksonowemu, gdyż daje on przy utlenieniu kw. śluzowy, drugi zaś kw. β-ramnoheksonowemu, różniącemu się od odmiany α- tylko konfiguracyą układu sąsiadującego z grupą karboksylową. Odmiana β- daje przy utlenieniu kwas l-talośluzowy, którego antimer, kwas d-toluśluzowy, posiadać musi konfiguracyę:

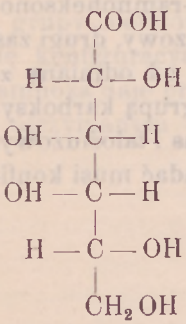


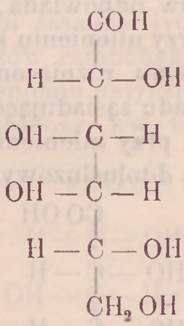
Stosunek genetyczny kwasów talośluzowych do d- i l-talonowych, a ostatnich do ramnoheksonowych, udowadnia, że przy przemianie pierwszej pary w drugą przez redukcyę, grupy karboksylowe, umieszczone w schematach powyższych u dołu, uległy przemianie. Otrzymamy więc:

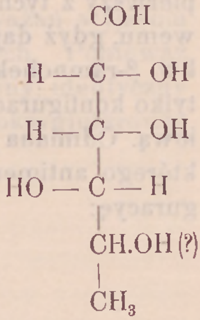

kw. l-talonowy


kw. d-talonowy

Przeobrażając w kwasie d-talonowym układ sąsiadujący z grupą karboksylową w układ antimerowy, otrzymamy wzór konfiguracyjny kwasu d-galaktonowego, a zatem i d-galaktozy:


kw. d-galaktonowy


d-galaktoza


ramnoza

Nie trudno już teraz o wzory konfiguracyjne antimerów tych ciał i ramnozy.

W ten sposób otrzymano jedenaście heksoz (l-talozy jeszcze nie znamy) i wyznaczono dla nich wzory konfi-

guracyjne, rezultat, który uważać można za tryumf przedewszystkiem teoryi węgla asymetrycznego, a niemniej sztuki eksperymentalnej nowoczesnej chemii.

Prace powyższe Fischera uzupełniły znakomicie badania doświadczalne Wohla[1]), mające na celu systematyczną odbudowę cukrów do cukrów niższych, o mniejszej ilości węgli. Badania te mają przedewszystkiem doniosłość teoretyczną, albowiem umożliwiają kontrolę wzorów konfiguracyjnych, otrzymanych według pomysłów i faktów wyżej omówionych. Reakcya Wohla polega na znanej przemianie aldoksimów, pod wpływem środków odwadniających, w nitryle, według ogólnego schematu:

$$R - CH{:}NOH = H_2O + R - CN,$$

nitryle można w dalszym ciągu przemienić w aldehydy, przez odszczepienie cyanowodoru. Zupełnie analogicznie zachowują się oksimy heksoz. Oksim d-glukozy, ogrzany z bezwodnikiem octowym, daje pięcioacetyloglukonitryl:

$$\begin{array}{l} CH_2 . OH \\ | \\ (CH . OH)_4 \\ | \\ C = N . OH \\ | \\ H \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} CH_2 . O . CO\,CH_3 \\ | \\ (CH . O\,CO\,CH_3)_4 \\ | \\ CN \\ \\ \\ \end{array}$$

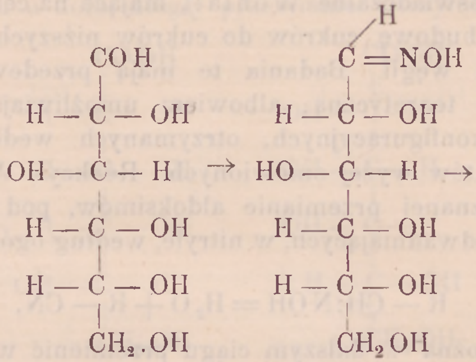
którego przemianę w pentozę uskuteczniono w następujący sposób. Pod wpływem amoniakalnego roztworu tlenku srebrowego odszczepiają się jednocześnie kw. pruski i grupy acetylowe, ostatnie pod postacią acetamidu. Dwie cząsteczki ostatniego kondensują się natychmiast z otrzymaną pentozą, dając związek:

$$CH_2 . OH\,(CH . OH)_3 . CH\,(NH . C_2H_3O)_2,$$

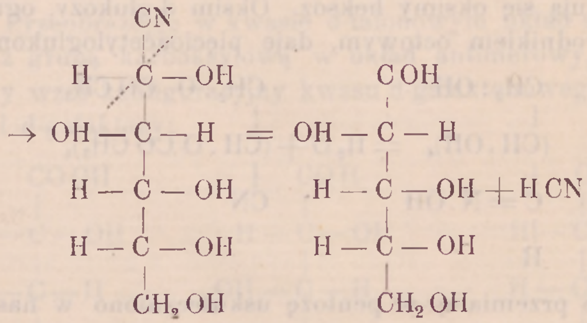
który pod wpływem kwasu solnego rozcieńczonego rozkłada się na pentozę, kwas octowy i chlorek amonowy.

[1]) Ber. **26**, 730 (1893).

Bliższe badanie pentozy wykazało, że jest ona antimerem zwykłej l-arabinozy, fakt, który stoi w najlepszej zgodzie z wzorem konfiguracyjnym dla d-glukozy i dedukcyjnie wyprowadzonym wzorem dla d-arabinozy:



d-glukoza   oksim d-glukozy



d-arabinoza

Podobnej przemianie ulega oksim galaktozy.

Reakcyę W o h l a zastosował F i s c h e r[1]) do oznaczenia konfiguracyi kwasów winnych. Wychodząc z ramnozy, której konfiguracya została, jak widzieliśmy, częściowo zbadaną, otrzymał on metylotetrozę, która musi posiadać konfiguracyę analogiczną do ramnozy, mianowicie:

---

[1]) Ber. **29**, 1378 (1896).

$$\begin{array}{c} COH \\ | \\ H - C - OH \\ | \\ HO - C - H \\ | \\ CH.OH\ (?) \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Utlenienie tego cukru daje kwas winny prawoskrętny, a ponieważ wiemy już z doświadczenia, że utlenienie w takich przypadkach powoduje zupełne odszczepienie węgla, wchodzącego w skład grupy metylowej, więc reakcyę tę, wyświetlającą konfiguracyę prawoskrętnego kw. winnego, odźwierciadlają wzory następujące:

$$\begin{array}{c} COH \\ | \\ H - C - OH \\ | \\ OH - C - H \\ | \\ CH.OH\ (?) \\ | \\ CH_3 \end{array} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{c} COOH \\ | \\ H - C - OH \\ | \\ HO - C - H \\ | \\ COOH \end{array}$$

Pomimo świetnych wyników prac Kilianiego, Fischera i innych, które staraliśmy się możliwie treściwie przedstawić, chemia cukrów niedomaga jednak jeszcze pod jednym, przyznać trzeba, ważnym względem. Koncepcya budowy glukozy, jako aldehydo-alkoholu, oddała niewątpliwie wielkie usługi, zachodzi jednak pytanie, czy wzór ów aldehydowy tłumaczyć może wszystkie reakcye tego ciała? Jeszcze w zaraniu historyi badań cukrów powstały pod tym względem wątpliwości. Zwrócono mianowicie uwagę na to, że cukry w odróżnieniu od aldehydów są ciałami stosunkowo bardzo obojętnemi na działanie tlenu, że w każdym razie nie ulegają zmianie pod wpływem powietrza, i że nie dają tak łatwo odczynu fu-

ksynowego na aldehydy. Fakty te skłoniły Tollensa[1]) do przypuszczenia, że glukoza nie jest aldehydem, a natomiast, że jest bezwodnikiem siedmiowartościowego alkoholu:

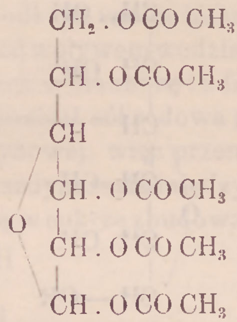
$$CH_2.OH - CH.OH - CH - CH.OH - CH.OH - CH - OH.$$
$$\underbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad}_{O}$$

Do poglądu tego przyłączył się później Sorokin[2]) a także Skraup[3]), który przypuszczenie swoje oparł na fakcie, że glukoza daje dwa izomeryczne fenilohydrazony, wzajemny stosunek których odkrytym jednak dotychczas nie został. Ważniejsze były spostrzeżenia Königsa i Erwiga[4]) nad acetylowemi pochodnemi glukozy. Opierając się na wzorze aldehydowym należało się spodziewać, że glukoza pod wpływem środków acetylujących przemieni się w pięcioacetyloglukozę, w której będzie można stwierdzić obecność grupy aldehydowej, zgodnie z wzorem:

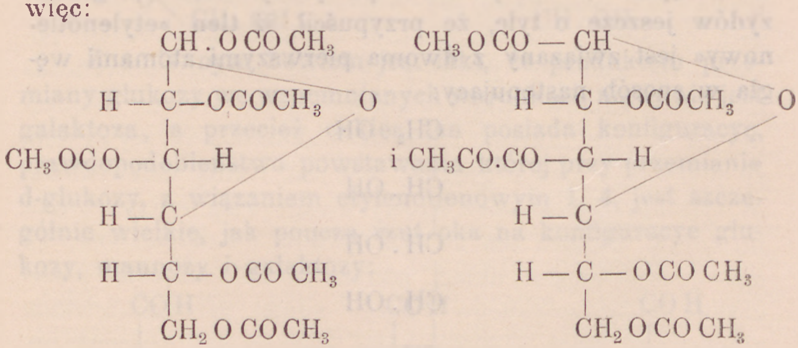
$$\begin{array}{l} CH_2.OCOCH_3 \\ | \\ CH.OCOCH_3 \\ | \\ CH.OCOCH_3 \\ | \\ CH.OCOCH_3 \\ | \\ CH.OCOCH_3 \\ | \\ COH \end{array}$$

Zachowanie się otrzymanego ciała przeczyło jednak powyższemu wzorowi. Względem odczynników na grupy aldehydowe, jak hydroksyloamin albo fenilohydrazyn, jest ono zupełnie obojętne. Wspomniani badacze nadali skutkiem tego pięcioacetyloglukozie wzór, opierający się na pomyśle wyżej podanym Tollensa:

[1]) Ber. **16**, 923 (1883).
[2]) J. pr. Ch. **37**, 312 (1888).
[3]) M. **10**, 401 (1889).
[4]) Ber. **22**, 1464 (1889).



który znalazł poparcie jeszcze przez tę okoliczność, że istnieją dwie różne pięcioacetyloglukozy, odmiana [1]) α i β, których izomerya tłumaczy się, w porównaniu z wzorem glukozy aldehydowej, przybytkiem jednego węgla asymetrycznego. Wzory konfiguracyjne tych dwu odmian są więc:

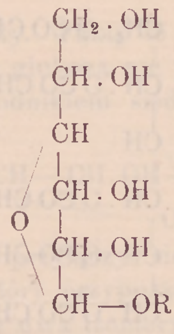


Do podobnych rezultatów doszedł Marchlewski [2]), badając zachowanie się glukozydów względem odczynników na grupy aldehydowe, przyczem stwierdził zupełną ich obojętność. Wzór, który zaproponowano dla glukozydów wogóle:

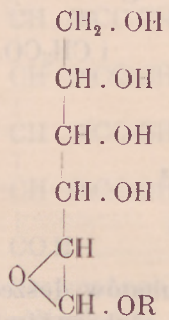
---

[1]) Według Tanreta C. r. 120, 194. 1060, istnieje jeszcze trzecia modyfikacya pięcioacetyloglukozy; przeczą temu Behrend i Roth Ann. 331, 359 (1904).

[2]) Soc. 1893, 1137.



przyjął następnie też Fischer[1]), lecz kiedy Marchlewski[2]) w zachowaniu się tem glukozydów widział wskazówkę, że wzór aldehydowy glukozy nie czyni zadość wymaganiom, Fischer tłumaczył zjawisko dwoistego zachowania się tego cukru, tautomeryą. Marchlewski[3]) w następstwie zmodyfikował powyższy wzór dla glukozydów jeszcze o tyle, że przypuścił, iż tlen »etylenotlenowy« jest związany z dwoma pierwszymi atomami węgla w sposób następujący:

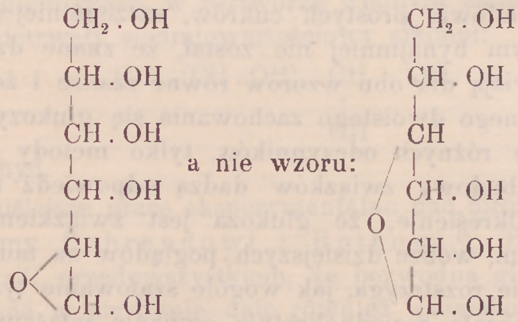


i chociaż Fischer nie uznał argumentów do zmiany tej skłaniających, to zdaje się jednak, że wzór ten jest prawdopodobniejszy niż poprzednio podany. Ważne pod tym względem są prace Lobry de Bruyna i van Eken-

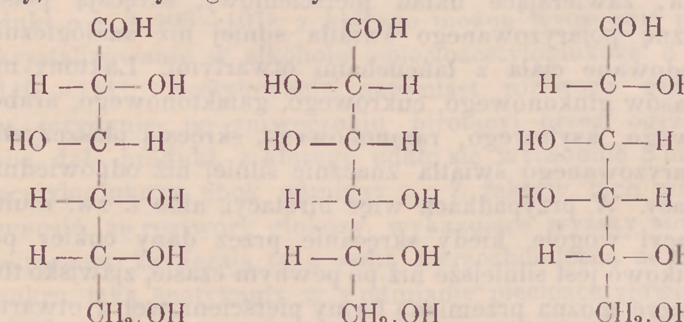
---

[1]) Ber. 26, 2400 (1893).
[2]) Soc. 1893, 1137.
[3]) Ber. 26, 2928 (1893).

steina[1]). Badacze ci odkryli wielce interesujący fakt, że glukoza przemienia się pod wpływem wodzianu sodowego w rozcieńczonych roztworach w mannozę i d-fruktozę, a ponieważ, jak Marchlewski[2]) znalazł, sól sodowa glukozy również nie zawiera grupy aldehydowej, więc przemiana rzeczona, tłumaczyć się może w każdym razie międzycząsteczkową przemianą, odbywającą się w cukrze zbudowanym w myśl wzoru:



Znamiennym bowiem jest fakt, że produktem przemiany glukozy we wspomnianych warunkach nigdy nie jest galaktoza, a przecież cukier ten posiada konfiguracyę, prawdopodobieństwo powstawania której przy przemianie d-glukozy, z wiązaniem etylenotlenowym 1, 4, jest szczególnie wielkie, jak poucza rzut oka na konfiguracye glukozy, mannozy i galaktozy:



d-glukoza d-mannoza d-galaktoza

[1]) Ber. 28, 3078. R. 14, 214.

[2]) Ber. 28, 1622 (1895).

Podnieść też należy, że Tanret[1]) wyosobnił trzy różne odmiany d-glukozy, z których dwie odpowiadają może dwu stereochemicznym odmianom formy etylenotlenowej d-glukozy, a jedna aldehydowej. [Porównaj Marchlewski[2])].

Bez względu na to na czyją stronę fakty w przyszłości przemówią z całą ścisłością, dziś trzeba przyznać, że rozdział o budowie prostych cukrów, szczególniej glukozy, zamkniętym bynajmniej nie został, że znane dziś fakty przedstawiają dla obu wzorów równe szanse i że wobec stwierdzonego dwoistego zachowania się glukozy w stosunku do różnych odczynników, tylko metody fizyczne badania budowy związków dadzą odpowiedź rozstrzygającą. Określenie, że glukoza jest związkiem tautomerycznym, wobec dzisiejszych poglądów na tautomeryę sprawy nie rozstrzyga, jak wogóle szafowanie tym wyrazem oznaczało niejednokrotnie omijanie właściwego postawienia kwestyi. Badanie fizyczne glukozy dotychczas nie dało wyników rozstrzygających, aczkolwiek to, co obecnie już w tym zakresie zdobyto, przemawia raczej za tem, że pierwotna forma glukozy nie jest formą aldehydową. W tym duchu rozumieć należy uwagi van't Hoffa[3]) nad birotacyą. Badacz ten zwrócił uwagę na okoliczność, że ciała, zawierające układ pierścieniowy, skręcają płaszczyznę polaryzowanego światła silniej niż analogicznie zbudowane ciała z łańcuchami otwartymi. Laktony np. kwasów glukonowego, cukrowego, galaktonowego, arabonowego, ksylowego, ramnonowego, skręcają płaszczyznę polaryzowanego światła znacznie silniej niż odpowiednie kwasy. W przypadkach więc birotacyi, albo t. zw. multirotacyi wogóle, kiedy skręcanie przez dany cukier początkowo jest silniejsze niż po pewnym czasie, zjawisko tłumaczyć można przemianą formy pierścieniowej w otwartą, t. j., że glukoza pierwotnie posiada budowę:

[1]) C. r. **120**, 1060; Bl. III, **15**, 195.
[2]) Ber. **28**, 1622. [3]) Ob. str. 342.

$CH_2 . OH . CH . OH . CH . - (CH . OH)_2 . CH . OH$

O

albo:

$CH_2 . OH . (CH . OH)_3 . CH . CH . OH$

O

i, z biegiem czasu, w roztworze wodnym zmienia się poprzez nietrwały siedmiowartościowy alkohol:

$CH_2 . (CH . OH)_4 . CH - OH$

OH

w aldehyd.

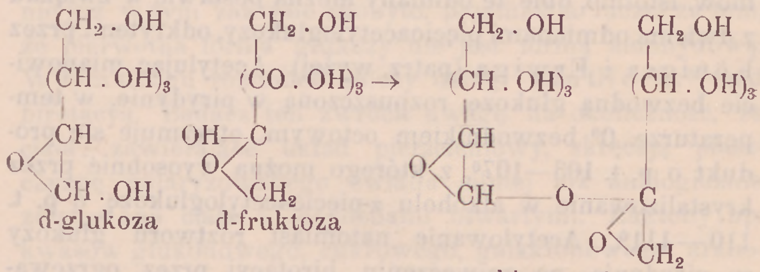
Ściślejsze prace eksperymentalne nad birotacyą zawdzięczamy Behrendowi i Rothowi [1]). Badacze ci stwierdzili przedewszystkiem, że bezwodna glukoza rozpuszczona w pirydynie daje również zjawisko birotacyi, że więc przemiana jednej odmiany w drugą może polegać tylko na międzycząsteczkowem przesuwaniu się atomów. Istotnie, obie te odmiany można postawić w związku z dwiema odmianami pięcioacetyloglukozy, odkrytemi przez Königsa i Erwiga (patrz wyżej). Acetylując mianowicie bezwodną glukozę, rozpuszczoną w pirydynie, w temperaturze 0° bezwodnikiem octowym, otrzymuje się produkt o p. t. 103—107°, z którego można wyosobnić przez krystalizowanie w alkoholu α-pięcioacetyloglukozę o p. t. 110—111°. Acetylowanie natomiast roztworu glukozy w pirydynie, po zniweczeniu birotacyi przez ogrzewanie, dało produkt, z którego udało się wyosobnić β-pięcioacetyloglukozę obok odmiany α. Z faktów tych należy wnosić, że roztwory glukozy, wykazujące wyższy stopień skręcania, zawierają taką samą stereochemiczną odmianę cukru, jaką spotykamy w α odmianie pięcioacetylowej pochodnej, roztwory natomiast o mniejszym stopniu skręca-

[1]) Ann. **331**, 359 (1904).

nia odmianę, odpowiadającą β-pięcioacetylowej pochodnej glukozy, albo też przedstawiają mieszaninę dwu odmian, których ilości znajdują się w równowadze.

Pomiary magnetycznego skręcania płaszczyzny polaryzacyi przez roztwory d-glukozy przemawiają według Perkina[1]) na korzyść wzoru etylenotlenowego.

Wykrycie przez Marchlewskiego zasadniczego faktu, na którym opierają się koncepcye budowy glukozydów, posłużyło także do postawienia wzorów, tłumaczących zachowanie się cukrów wyższych, powstających przez kondensacyę dwu lub kilku cząsteczek cukrów prostych. Cukier np. trzcinowy z pewnością nie zawiera grupy aldehydowej, albowiem nie reaguje bezpośrednio ani z hydroksylaminem ani z fenilohydrazynem; cząsteczki więc fruktozy i lewulozy łączą się z sobą na cząsteczkę cukru trzcinowego w ten sposób, że grupy aldehydowe albo też układy, przeobrażające się w ostatnie, są przez specyalne powiązania unieruchomione, jak to widać z następującego zestawienia:

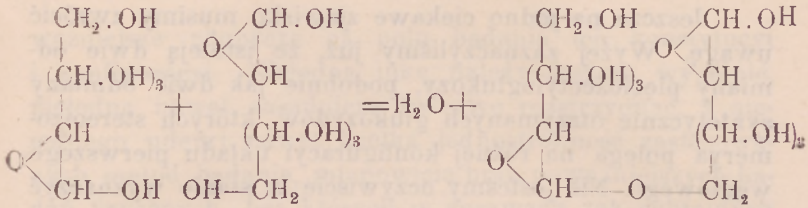


d-glukoza d-fruktoza cukier trzcinowy

W przeciwstawieniu do tej biozy, inne, jak maltoza, izomaltoza, cukier mleczny, zawierają grupę aldehydową albo też układ łatwo w nią przemieniający się. Okoliczność tę można w następujący sposób uwzględnić przez wzór:

---

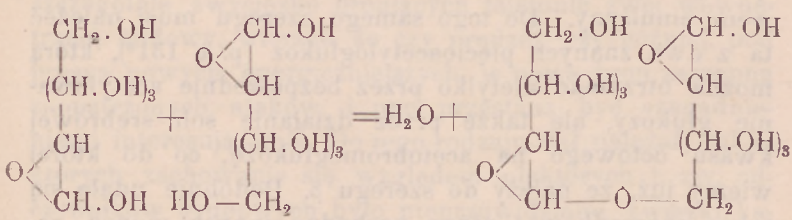
[1]) Pr. Soc. 17, 256.



glukoza glukoza maltoza

przyczem wybór grupy hydroksylowej, (drugiej cząsteczki glukozy) biorącej udział w reakcyi, jest oczywiście dowolny, a fakt istnienia izomaltozy przemawia za tem, że nie mamy do czynienia z jakąś uprzywilejowaną w tym względzie grupą hydroksylową. Niepewność tych wzorów konstytucyjnych wzmaga się jeszcze więcej, gdy mamy do czynienia z biozami, reagującemi podobnie jak maltoza z fenilohydrazynem, lecz składającemi się z dwu różnych monoz. W tych przypadkach można jednak otrzymać informacye przynajmniej w sprawie jednej zasadniczej kwestyi, mianowicie, który z układów zawiera grupę aldehydową, względnie formę jej tautomeryczną? Laktobioza np. reaguje z fenilohydrazynem dając ozazon, który pod wpływem środków hydrolitycznych rozszczepia się, dając glukozę obok galaktozazonu.

Połączenie więc cząsteczki glukozy z galaktozą, przy wytwarzaniu laktobiozy, musiało się odbyć według następującego schematu:



d-glukoza d-galaktoza laktobioza

przyczem istnieje dowolność, podobna do wyżej wspomnianej.

Jeszcze na jedno ciekawe zjawisko musimy zwrócić uwagę. Wyżej zaznaczyliśmy już, że istnieją dwie odmiany pięcioacetyloglukozy, podobnie jak dwie odmiany syntetycznie otrzymanych glukozydów, których stereoizomerya polega na różnej konfiguracyi układu pierwszego węglowego. Nie jesteśmy oczywiście w stanie wyznaczyć dla obu izomerów przynależnych wzorów konfiguracyjnych, ale możemy przynajmniej, na mocy spostrzeżenia zrobionego przez E. Fischera, rozłożyć wszystkie znane glukozydy na dwie grupy zasadnicze, z których każda zawierać będzie glukozydy o konfiguracyi jednakowej. Odczynnikiem w danym razie jest działanie pewnych enzynów. Wszystkie glukozydy szeregu α posiadają tę własność, że ulegają hydrolizie pod wpływem enzynów zawartych w drożdżach, podczas gdy glukozydy szeregu β hydrolizują się tylko pod wpływem emulsyny, a zachowują się biernie względem enzynów drożdżowych. Chcąc przekonać się, do której z tych dwu grup należą związki, niestojące w bezpośrednim związku z gluko-zydami, musimy starać się o przemianę ciał badanych w jakiekolwiek glukozydy, a do ostatnich zastosować następnie odczynniki enzymowe Fischera. Zadanie to udało się rozwiązać tylko dla kilku przypadków. T. zw. acetochlorohydroza, podobnie jak acetobromoglukoza należą do szeregu β, gdyż otrzymane z nich glukozydy metylowy, etylowy i fenilowy ulegają rozkładowi pod wpływem emulsyny. Do tego samego szeregu musi należeć ta z dwu znanych pięcioacetyloglukoz (p. t. 131°), którą można otrzymać nietylko przez bezpośrednie acetylowanie glukozy, ale także przez działanie soli srebrowej kwasu octowego na acetobromoglukozę, co do której wiemy już, że należy do szeregu β. Podobnie udało się także uporządkować różne pochodne innych monoz, zawierających pięć atomów asymetrycznego węgla.

Szkic powyższy nie miał naturalnie na celu wyczerpanie całkowitej chemii cukrów, omawiał tylko naj-

ważniejsze zdobycze na polu badania ich konstytucyi i konfiguracyi. Niejedną lukę należy jeszcze wypełnić, niejedną nawet zasadniczą kwestyę rozstrzygnąć, a niejednego uderzy nawet wielka jednostronność zastosowanych metod badania, mianowicie brak poważniejszych badań fizycznych, bez których w sprawach tak subtelnych różnic w budowie, jakie tutaj na każdym kroku spotykamy, obyć się dziś nie można. Miejmy nadzieję, że niedaleka przyszłość braki te usunie, a wtedy można będzie powiedzieć, że chemia cukrów jest działem chemi organicznej, najlepiej opracowanym.

Tautomerya.

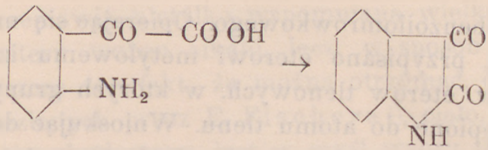
Szybki rozwój chemii organicznej, której zadaniem teoretycznem jest badanie przedewszystkiem budowy związków organicznych i sprawdzanie otrzymanych poglądów drogą syntezy, gorączkowe niemal opracowywanie napotykanych zagadnień w najrozmaitszych kierunkach, spowodowało, że szlaki trudniejsze do przebycia, najeżone większemi trudnościami, często omijano, wybierano drogi ponętniejsze, prędzej i łatwiej prowadzące do celu. Zaniedbano słowem niejeden dział związków organicznych, szczególnie zwycięzko broniących tajemnic swej wewnętrznej budowy, wierząc, że czy prędzej, czy później, pod presyą nowych, energiczniejszych, w nową broń zaczepną zaopatrzonych ataków, i one przestaną być »zagadnieniami interesującemi«. Do tego rodzaju ciał należały takie, których zachowanie się względem niektórych t. zw. odczynników grupowych było nieprzewidziane, związki kapryśne, ale i ciekawe do tego stopnia, że zajęły w ostatnich czasach większość pracowni naukowych organicznych i zniewoliły, na pewien czas przynajmniej, do wyznaczenia im w liczbie wielu tysięcy znanych związków

stanowiska wyjątkowego, przyznania im prawa lekceważenia sobie regułami, którym inne podlegać musiały bez opozycyi. Były to ciała tautomeryczne. Liczba ich rosła niemal z dniem każdym, wszystkie miały owo piętno, zmuszające do odrębnego traktowania, a poszanowanie dla nich wzmagało się w miarę tego, jak bliższe badania produktów przemiany materyi u zwierząt i roślin przekonały, że większość ciał tych rości sobie pretensyę należenia do owego grona wybranego, odkąd chcąc scharakteryzować zakres dociekań teoretycznych na polu chemii fizyologicznej, z pewną miarą słuszności można było głosić: chemia fizyologiczna, to chemia związków tautomerycznych.

Dziś sprawy stoją inaczej. Mozolne studya eksperymentalne, mocą zdobytego doświadczenia, strąciły te związki z wyjątkowego stanowiska zajmowanego, wcieliły do szarego tłumu innych związków organicznych, odebrały im prawo do przywilejów. Chwilowe ich wyodrębnienie nie pozostało jednak bez wpływu na dalszy rozwój poglądów naszych na budowę związków organicznych, wykazało błędne zapatrywanie się na znaczenie wzorów konstytucyjnych, uszlachetniło i pogłębiło poglądy nasze na budowę materyi wogóle, zakreśliło granice prawomocności wyrażania się w sposób decydujący o tej lub owej budowie, spotęgowało krytyczność i ścisłość.

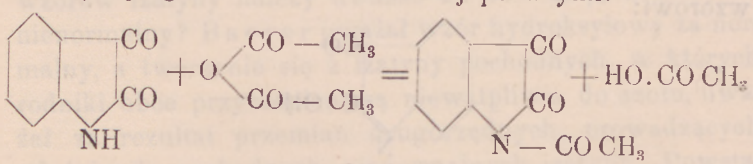
W rozdziale niniejszym poznamy się bliżej z ową początkowo bezkarną czeredą, a rozpoczniemy opis od najgłówniejszego i najstarszego winowajcy — izatyny. Ciało to oddawna interesowało chemików, jako produkt utlenienia jednego z najważniejszych barwików; poznanie więc jego budowy było ważnem nietylko ze względów teoretycznych.

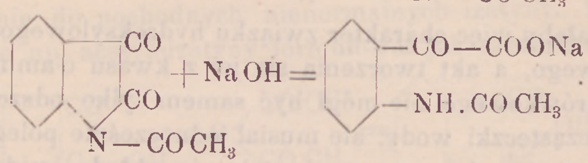
K é k u l e uważał izatynę za bezwodnik wewnętrzny kwasu o-aminobenzoilomrówkowego:



pogląd, który zgadzał się z licznemi reakcyami tego ciała. Względem bezwodnika octowego np. zachowuje się, jak ciało obdarzone grupą imidową, NH, daje bowiem pochodną, w której grupa acetylowa jest przyczepiona do atomu azotu, zastępując wodór.

Utworzona acetyloizatyna daje z ługami sole kwasu o-acetaminobenzoilomrówkowego, fakt będący w najzupełniejszej zgodzie z wzorami niżej podanymi:

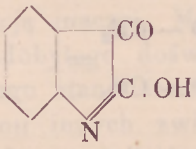




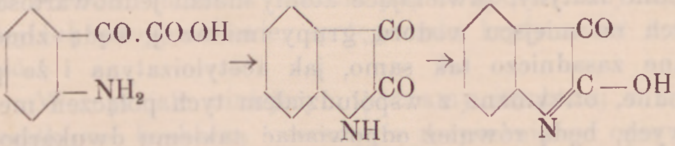
Opierając się na tych faktach przypuszczano, że i pochodne izatyny, zawierające atomy metali jednowartościowych na miejscu wodoru grupy imidowej, będą zbudowane zasadniczo tak samo, jak acetyloizatyna i że pochodne, otrzymane z współudziałem tych połączeń metalowych, będą również odpowiadać takiemu dwukarbonilowemu wzorowi. Spodziewano się więc, że sól srebrowa izatyny, działając na jodek metylu, da eter metylowy izatyny, w którym grupa metylowa przyczepioną będzie bezpośrednio do azotu.

Atoli oczekiwania te nie ziściły się. Eter izatyny w ten sposób otrzymany, zachowywał się zasadniczo różnie od acetyloizatyny, traktowany ługami regenerował z niezmierną łatwością izatynę, a nie dawał kwasu o-me-

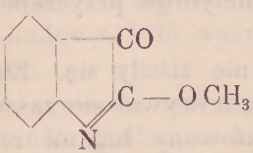
tylo-aminobenzoilomrówkowego. Opierając się na tem spostrzeżeniu, przypisano eterowi metylowemu izatyny budowę t. zw. eterów tlenowych, w których grupy alkilowe są przyczepione do atomu tlenu. Wnioskując dalej z tego zachowania się eteru izatyny o budowie ostatniej, należało przypisać jej całkiem inną budowę, niż wyprowadzoną na zasadzie spostrzeżeń zrobionych nad acetyloizatyną. Baeyer mianowicie zaopiniował, że skoro izatyna daje sól srebrową, prowadzącą do eteru metylowego tlenowego, to metal musiał być również przyczepiony do tlenu, a zatem i wodór, który został podstawiony przez metal. Izatyna więc odpowiadałaby według tego poglądu wzorowi:



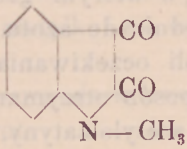
posiadałaby więc charakter związku hydroksylowego, a nie imidowego, a akt tworzenia się jej z kwasu o-aminobenzoilomrówkowego nie mógł być samem tylko odszczepieniem cząsteczki wody, ale musiał jednocześnie polegać na międzycząsteczkowem przekształceniu układu imidowego w hydroksylowy, jak to uwidaczniają wzory następujące:



Że wreszcie eter izatyny metylowy, otrzymany z soli srebrowej rzeczywiście odpowiada wzorowi I-szemu a nie II-giemu:



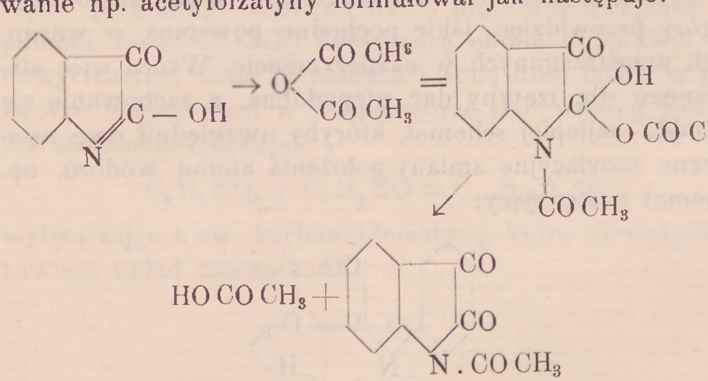
I



II

za tem przemawia nietylko wspomniana wielka nietrwałość tego eteru wobec alkalij, lecz, w sposób przekonywujący jeszcze ten fakt, że można otrzymać, drogą syntez wynalezionych przez E. Fischera[1]), ciało, które niezaprzeczenie zbudowane jest w myśl wzoru II-go, które z ługami daje kwas metyloizatynowy, zawierający grupę metylową w związku z atomem azotu, i które nie jest identyczne z eterem Baeyera.

Badanie więc produktów reakcyi izatyny z bezwodnikiem octowym i reakcyi soli srebrowej izatyny z jodkiem metylu prowadzi do zupełnie odmiennych poglądów na konstytucyę izatyny. Zachodzi teraz pytanie, który ze wzorów izatyny należy uważać za normalny, a który za nienormalny? Baeyer uważał wzór hydroksylowy za normalny, a tworzenie się z izatyny pochodnych, w których rodniki obce przyczepione są niewątpliwie do azotu, uważał za rezultat przemian drugorzędnych, prowadzących właśnie do pochodnych nienormalnych izatyny. Powstawanie np. acetyloizatyny formułował jak następuje:

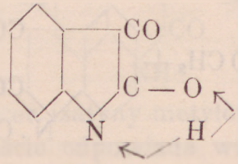


t. j. przyjmował, że przez działanie bezwodnika octowego na izatynę, wytwarza się przedewszystkiem produkt addycyi, nieuchwytny, niedający się izolować, skutkiem tego mianowicie, że zaraz po utworzeniu się traci jednę czą-

[1]) Ber. 17, 564 (1884). E. Colman Ann. 248, 116.

steczkę kwasu octowego, przemieniając się w t. zw. acetylo-pseudo-izatynę. Wedle tego poglądu izatyna, aczkolwiek zbudowana w myśl wzoru hydroksylowego, może dać jako następstwo reakcyj skomplikowanych pochodne t. zw. pseudo-izatyny, t. j. ciała obdarzonego dwiema grupami karbonilowemi.

Kiedy z biegiem czasu ilość ciał w zasadzie podobnych do izatyny, t. j. reagujących w myśl dwu wzorów konstytucyjnych, rosła i kiedy liczne starania wyosobnienia owych związków addycyjnych, mających umożliwić zrozumienie powstawania pochodnych form nienormalnych, dały rezultaty mało zadawalniające, Laar[1]) próbował załatwić się z tego rodzaju ciałami radykalnie, odmawiając im wogóle ściśle określonych wzorów konstytucyjnych. Według niego większość ciał, o które tu chodzi, reaguje z odczynnikami grupowymi zasadniczo odmiennie skutkiem tego, że zawierają szczególnie ruchliwy atom wodoru, oscylujący wewnątrz cząsteczki, wciąż zmieniający swe położenie, z którego to powodu niepodobna z góry przewidzieć, jakie pochodne powstaną w warunkach przestrzeganych w eksperymencie. Wzoru więc statycznego dla izatyny dać niepodobna, a zachowanie się jej odda najlepiej schemat, któryby uwzględnił owe ustawiczne oscylacyjne zmiany położenia atomu wodoru, np. schemat następujący:



Hipoteza ta jednak nie zadowolniła większości chemików. Aczkolwiek nie zwalczano jej bezwzględnie, uważano ją conajwyżej za sprytne ominięcie trudnego zagad-

---

[1]) Ber. 18, 648 (1885).

nienia, a jednocześnie spotęgowano jeszcze zabiegi, mające na celu wykrycie form normalnych dla każdego t. zw. związku tautomerycznego, wierząc, że przychylenie się do poglądów Laara oznaczałoby kapitulacyę przed niejedną sprawą konstytucyjną, szczególnie skomplikowaną.

W sprawie izatyny, którą Baeyer w ostatnich czasach puścił w zapomnienie, przemówił ponownie Goldschmidt[1]). Badaczowi temu zawdzięczamy bardzo szczegółowe studya nad zachowaniem się karbanilu względem związków, zawierających grupy hydroksylowe lub imidowe; pierwsze dają odpowiednie feniloouretany:

$$— OH + O:C:N.C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 — NH.CO.O —$$

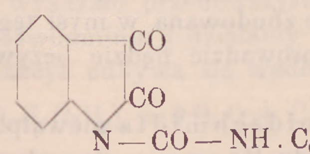
a grupy imidowe — podstawione moczniki:

$$— NH + O:C:N.C_6H_5 \rightarrow C_6H_5.NH.CO.N —$$

których rozpoznanie nie przedstawia najmniejszych trudności. Wypróbowawszy ten odczynnik w związku z zagadnieniami konstytucyjnemi całego szeregu najrozmaitszych połączeń, Goldschmidt próbował otrzymać zapomocą niego bardziej decydującą opinię w sprawie budowy izatyny. Ciała te reagują z sobą dość łatwo w roztworze benzolowym w temperaturze 130° według równania stechiometrycznego:

$$C_8H_5NO_2 + C_7H_5NO = C_{15}H_{10}N_2O_3$$

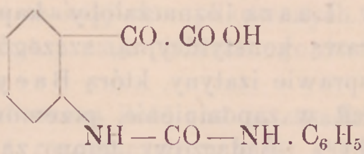
wytwarzając t. zw. karbanilidoizatynę, która niewątpliwie zawiera układ mocznikowy:



czyli, że jest pochodną związku, zawierającego grupę imidową, ponieważ traktowana ługami daje ciało natury kwa-

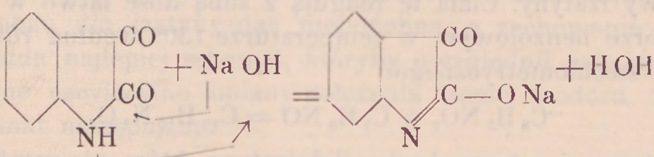
[1]) Ber. 23, 253 (1890).

sowej składu $C_{15}H_{12}N_2O_4$, mianowicie kwas karbanilido-izatynowy, zbudowany niewątpliwie analogicznie z kwasem acetyloizatynowym:



Na zasadzie tego rezultatu Goldschmidt wypowiedział się z całą stanowczością za imidową formą dla izatyny, twierdząc, że karbanilowi niepodobna przypisywać własności tworzenia jakichś nieokreślonych produktów przejściowych, na podobieństwo przyjmowanego przez Baeyera w przypadku tworzenia się acetyloizatyny. Wnioskowanie zaś o konstytucyi ciała badanego na zasadzie reakcyj jego soli metalowych, uważał za zupełnie niedopuszczalne, twierdząc, że właśnie proces wytwarzania soli może łatwo prowadzić do ciał nie znajdujących się w bezpośrednim stosunku z ciałem studyowanem.

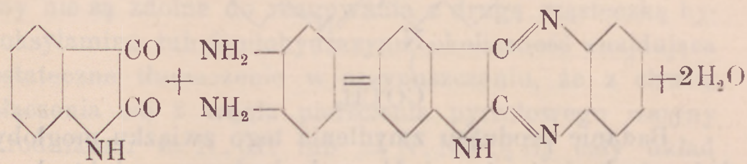
Ług sodowy np. może oddziaływać na izatynę w ten sposób, że powstanie połączenie hydroksylowe:

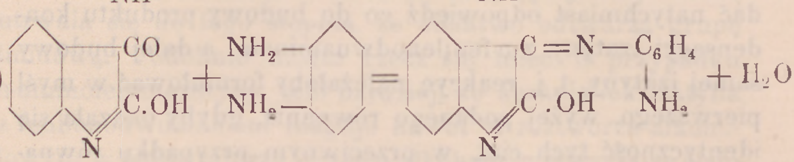


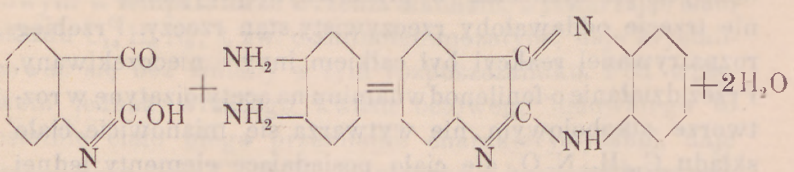
a sól srebrowa, otrzymana przez t. zw. wymianę podwójną, będąc zbudowana w myśl tego samego wzoru jak sól sodowa, prowadzić będzie oczywiście do tlenowego eteru izatyny.

Praca Goldschmidta niewątpliwie zachwiała dawniejsze wywody Baeyera, dowodności zupełnej jednak jeszcze jej nie przypisywano, podnoszono bowiem warunki, w których powstaje karbanilidoizatyna, mianowicie wysoką temperaturę, w której zachodzi reakcya, i możliwy przy tem wpływ przekształcający odczynnika.

W kilka lat po Goldschmidcie, sprawą budowy izatyny zajęli się Marchlewski i Schunck[1]), wychodząc z założenia, że jeżeli izatyna posiada wzór przypisywany jej przez Kékulego, a ostatnio polecany przez Goldschmidta, wtedy będzie reagować z o-fenilenodwuaminem na podobieństwo dwuketonów, jeżeli zaś izatyna zbudowana jest w myśl wzoru Baeyera, w takim razie produktem reakcyi będzie albo ciało, znajdujące się w blizkim stosunku z t. zw. feniloimezatyny, albo też ciało zawierające częściowo hydrowany pierścień azynowy. Trzy te możliwe przypadki będą lepiej zrozumiane przy pomocy następujących wzorów:

1) 

2) 

3) 

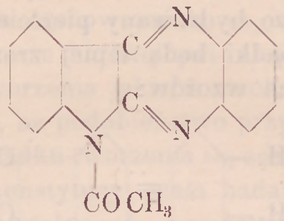
Doświadczenie wykazało przedewszystkiem, że gdy używamy o-fenilenodwuaminu i działamy w roztworze kwasu octowego, reakcya odbywa się według równania:

$$C_8H_5NO_2 + C_6H_4(NH_2)_2 = 2H_2O + C_{14}H_7N_3$$

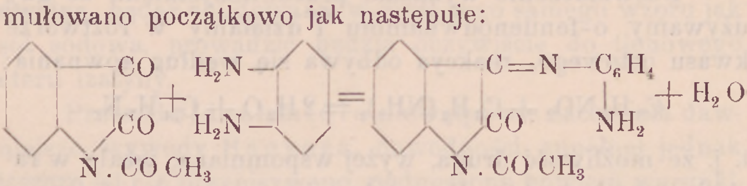
t. j. że możliwość druga, wyżej wspomniana, wcale w rachubę nie wchodzi. Pozostało więc rozstrzygnąć pomię-

[1]) Ber. 28, 539, 2525 (1895).

dzy przypadkiem pierwszym a trzecim. Wskazówki pod tym względem dało badanie zachowania się o-fenileno-dwuaminu względem acetylo-ps-izatyny, która, jak to wszyscy badacze przyznają, jest pochodną izatyny dwukarbonilowej. Spodziewano się, że reakcya w tym razie zajdzie w ten sposób, iż z jednej cząsteczki acetyloizatyny i jednej o-fenilenodwuaminu wytworzy się ciało składu $C_{16}H_{11}N_3O$ obok dwu cząsteczek wody, które posiadałoby budowę:



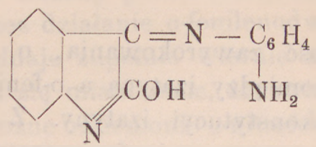
Badanie produktu zmydlenia tego związku mogłoby dać natychmiast odpowiedź co do budowy produktu kondensacyi izatyny z o-fenilenodwuaminem, a dalej budowy samej izatyny, t. j. reakcyę należałoby formułować w myśl pierwszego, wyżej podanego równania, gdyby okazała się identyczność tych ciał, w przeciwnym przypadku równanie trzecie oddawałoby rzeczywisty stan rzeczy. Przebieg rozpatrywanej reakcyi był całkiem inny i nieoczekiwany. Przez działanie o-fenilenodwuaminu na acetyloizatynę w roztworze alkoholowym nie wytwarza się mianowicie ciało składu $C_{16}H_{11}N_3O$, ale ciało posiadające elementy jednej cząsteczki wody więcej t. j. $C_{16}H_{13}N_3O_2$. Reakcyę tę formułowano początkowo jak następuje:



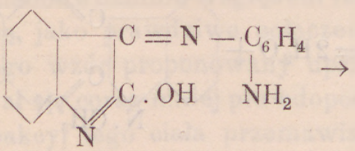
przyjmując, że reakcya pomiędzy drugą z grupą CO i NH_2 jest niemożliwa wskutek obecności grupy acetylowej w myśl poglądów pokrewnych W. Meyera i Bischoffa,

tłumaczących niezachodzenie podobnych reakcyj wpływami przestrzeniowymi w cząsteczkach[1]).

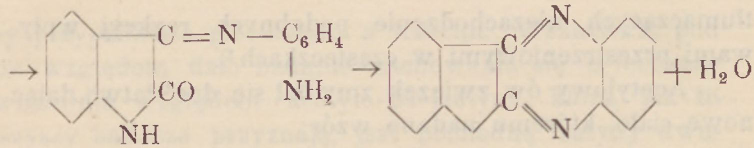
Acetylowy ów związek zmydlał się dość łatwo dając nowe ciało, któremu nadano wzór:



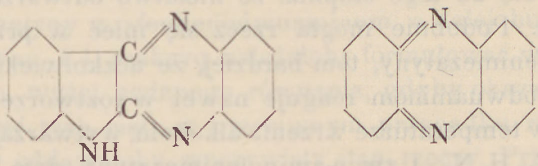
i które nazwano o-aminofenimezatyną. Formułując to ciało w podobny sposób, wspomniani chemicy kierowali się przedewszystkiem faktem, że oksim i fenilohydrazon izatyny nie są zdolne do reagowania z drugą cząsteczką hydroksylaminu lub fenilohydrazynu, okoliczność znajdująca dostateczne tłumaczenie w przypuszczeniu, że z chwilą połączenia się β węgla pierścienia pyrrolowego izatyny z rodnikami $= N.OH$ lub $= N.NH\,C_6\,H_5$ cały układ utrwala się do tego stopnia, że niełatwo odtwarza grupę imidową. Podobnie mogła rzecz się mieć w przypadku o-aminofenimezatyny, tem bardziej, że aczkolwiek izatyna z fenilenodwuaminem reaguje nawet w roztworze alkoholowym w temperaturze wrzenia alkoholu, wytwarzając ciało składu $C_{14}\,H_8\,N_3$, t. zw. o-aminofenimezatyna, daje krystalizować się bez zmiany w tym rozpuszczalniku. Pod wpływem jednak wrzącego kwasu octowego lodowatego to ostatnie ciało ulega przemianie charakterystycznej, daje mianowicie ciało $C_{14}\,H_9\,N_3$ identyczne z bezpośrednim produktem reakcyi izatyny z o-fenilenodwuaminem w roztworach octowych lub alkoholowych. Przemiana ta o-aminofenimezatyny, którą moża było przestawić w sposób następujący:



[1]) Ob. niżej.

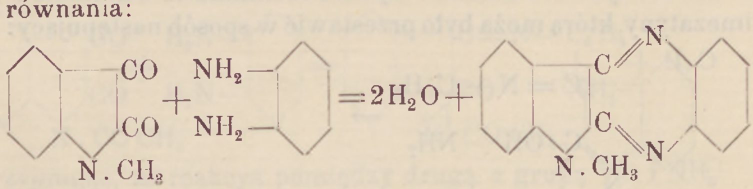


dała też możność zawyrokowania, o konstytucyi wytworu reakcyi pomiędzy izatyną a o-fenilenodwuaminem, a pośrednio o konstytucyi izatyny. Z powyższego zachowania się t. zw. o-aminofenimezatyny można było wnosić, że grupa hydroksylowa i aminowa tego układu nie mogą reagować z sobą wytwarzając grupy NH i cząsteczkę wody, a zatem, jeżeli o-fenilenodwuamin wytwarza z izatyny ciało $C_{14}H_9N_3$, to dzieje się to skutkiem tego, że izatyna w roztworze octowym i wyskokowym rzeczywiście posiada budowę, nadaną jej przez Kékulego. Ciało $C_{14}H_9N_3$ nazwano skutkiem tego indofenazynem, pragnąc postawić je w związku z azynami wogóle:



indofenazyn fenazyn

Wzór ten utrwalili w dalszym ciągu Buraczewski i Marchlewski[1]). Przez działanie mianowicie o-fenilenodwuaminu na metyloizatynę Fischera otrzymali metyloindofenazyn, który powstać mógł tylko według równania:

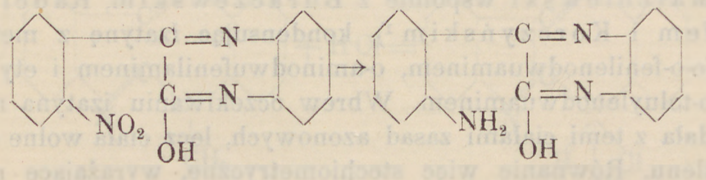


[1]) Rozpr. Akad. Umiejętn. w Krakowie 39, 264 (1901).

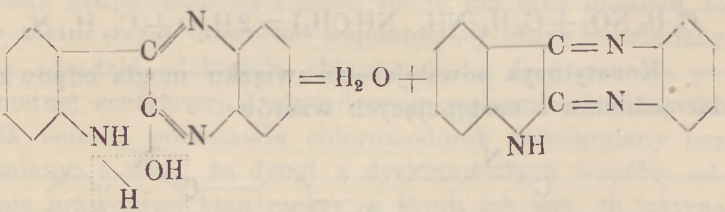
i który okazał się identycznym z produktem metylowania indofenazynu.

Oprócz tego Buraczewski i Marchlewski wykazali, że wzór nadany produktowi zmydlenia ciała, wytworzonego przez działanie o-fenilenodwuaminu na acetyloizatynę nie oddaje zupełnie wiernie budowy tego ciała.

Przekonali się mianowicie, że związek ten powstaje także przez ostrożne odtlenienie o-nitrofenilohydroksychinoksalinu, otrzymanego przez współdziałanie o-fenilenodwuaminu i kwasu o-nitrobenzoilomrówkowego, że więc związek, który dawniej nazywano o-aminofenimezatyną jest w rzeczywistości o-aminofenilohydroksychinoksalinem:

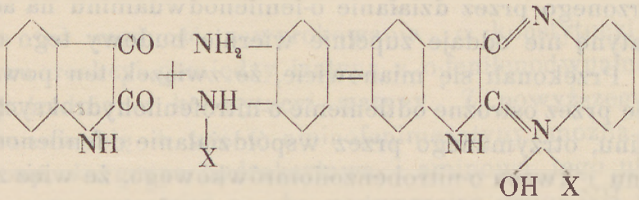


W tem oświetleniu przemiana ostatnio wspomnianego połączenia w indofenazyn jest szczególnie przejrzystą:



Na podstawie wszystkich tych rezultatów można było z całą stanowczością twierdzić, że zachowanie się o-fenilenodwuaminu względem izatyny charakteryzuje tę ostatnią, jako prawdziwe połączenie dwukarbonilowe. Wobec tego wzór proponowany uprzednio przez Baeyera stawał się coraz mniej prawdopodobnym, albowiem większość reakcyj tego ciała przemawia stanowczo przeciwko przypuszczeniu, jakoby zawierało grupę hydroksylową. Opierając się na tym rezultacie można było się spodziewać, że

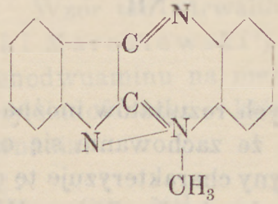
względem alkilowanych o-dwuaminów izatyna zachowa się zupełnie analogicznie t. j., że da zasady podobne do t. zw. zasad azonowych. Reakcya mogła odbyć się według następującego równania:



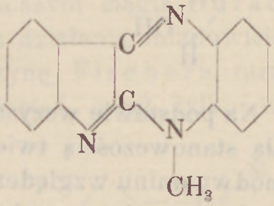
Badanie eksperymentalne tej sprawy przeprowadził Marchlewski wspólnie z Buraczewskim, Radcliffem i Korczyńskim [1]), kondensując izatynę z metylo-o-fenilenodwuaminem, o-aminodwufenilaminem i etylo-o-toluylenodwuaminem. Wbrew oczekiwaniu izatyna nie dała z temi ciałami zasad azonowych, lecz ciała wolne od tlenu. Równanie więc stechiometryczne, wyrażające np. reakcyę pomiędzy izatyną a metylo-o-fenilenodwuaminem przedstawia się jak następuje:

$$C_8H_5NO_2 + C_6H_4(NH_2 . NHCH_3) = 2H_2O + C_{15}H_{11}N_3 .$$

Konstytucya powstającego związku mogła odpowiadać jednemu z następujących wzorów:



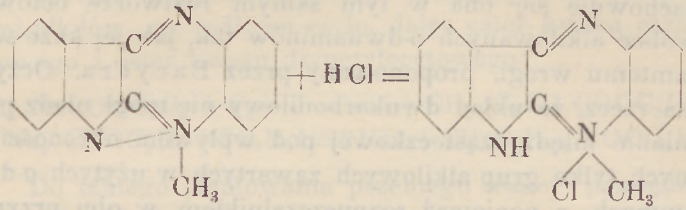
albo:

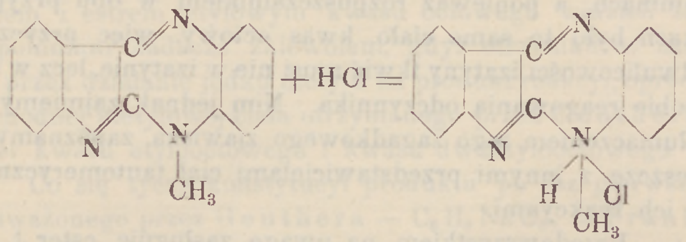


Pierwszy wyprowadza się od izatyny dwukarbonilowej, drugi od hydroksylowej. Rozstrzygnięcie pomiędzy

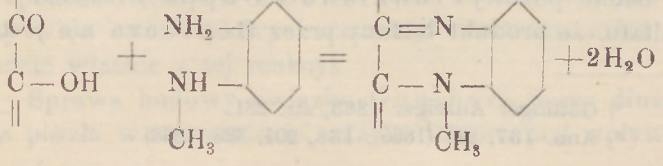
[1]) Rozpr. Akad. Umiejęt. w Krakowie **39**, 264 (1901); **42**, 151 (1902); Ber. **32**, 1869 (1899).

tymi wzorami udało się stosunkowo łatwo, mianowicie w sposób następujący. Wytwór reakcyi jest dość silną zasadą, łączącą się z jedną cząsteczką kwasu solnego. Budowa i tworzenie się chlorowodorku mogły odpowiadać jednemu z następujących równań:

1) 

2) 

Wzór pierwszy dla utworzonego chlorowodorku zawiera grupę imidową i jeżeli sól ta ma taką budowę, to w takim razie obecność wspomnianej grupy powinnaby się zdradzić zdolnością chlorowodorku do tworzenia pochodnej acetylowej. Doświadczenie wykazało, że bezwodnik octowy pozostawia chlorowodorek wspomniany bez zmiany, a więc, że drugi z dyskutowanych wzorów oddaje prawdziwy stan rzeczy, a skoro tak jest, to izatyna zachowała się względem metylo-o-fenilenodwuaminu nie jak związek dwukarbonilowy, lecz jak połączenie hydroksyketonowe, które jak to wykazał O. Fischer reagują z tego rodzaju dwuaminami według ogólnego wzoru:



Mamy więc nowy przykład ruchliwości atomów izatyny. Podczas gdy w roztworze octowym reaguje ona z o-dwuaminami niealkilowanymi, tak jak w większości dotychczas badanych przypadków, według wzoru nadanego jej od pierwszej niemal chwili, kiedy zaczęła interesować chemików, zachowuje się ona w tym samym roztworze octowym wobec alkilowanych o-dwuaminów tak, jak jej każe wzór tamtemu wrogi, proponowany przez Baeyera. Oczywista rzecz, że układ dwukarbonilowy nie mógł uledz przemianie międzycząsteczkowej pod wpływem obecności samych tylko grup alkilowych zawartych w użytych o-dwuaminach, a ponieważ rozpuszczalnikiem w obu przypadkach było to samo ciało, kwas octowy, więc przyczyna dwulicowości izatyny tkwić musi nie w izatynie, lecz w sposobie reagowania odczynnika. Nim jednak zajmiemy się tłumaczeniem tego zagadkowego zjawiska, zapoznamy się jeszcze z innymi przedstawicielami ciał tautomerycznych i ich reakcyami.

Przedewszystkiem na uwagę zasługuje ester t. zw. kwasu acetooctowego, odkryty w r. 1863, który nietylko odegrał w historyi badań konstytucyi ogromnie ważną rolę, ale oprócz tego jako środek syntetyczny, przy otrzymywaniu całego szeregu nader ważnych ciał, nie ma sobie równego.

Geuther[1]) otrzymał to ciało przez działanie sodu metalicznego na ester etylowy kwasu octowego; jako główny produkt reakcyi występuje związek $C_6 H_9 Na O_3$, który, po działaniu kwasami, przemienia się w olej składu $C_6 H_{10} O_3$.

Wspomniane połączenie sodowe reaguje z jodkami alkilów podstawiając sód przez grupy alkilowe. Reakcyę tą badali później Frankland i Duppa[2]) i doszli do rezultatu, że produkt badany przez Geuthera nie jest wy-

[1]) Göttinger Anzeiger **1863**, str. 281.

[2]) Ann. **137**, 217 (1865); **138**, 204, 328 (1866).

łącznym rezultatem zachodzących reakcyj, że przeciwnie zachodzą też przemiany następujące:

$$CH_3 . CO\,OC_2\,H_5 + Na = CH_2 . Na\,CO\,OC_2\,H_5 + H$$
$$CH_2 . Na\,CO\,OC_2\,H_5 + Na = CH\,Na_2 . CO\,OC_2\,H_5 + H$$

Wytworzone sodowe połączenia reagują później z jodkami alkilów, np. jodkiem etylu, dając ester kwasu etylooctowego i ester kwasu dwuetylooctowego:

$$CH_2 . Na\,CO\,OC_2\,H_5 + C_2\,H_5\,J = Na\,J + CH_2 . (C_2\,H_5) . CO\,OC_2\,H_5$$
$$CH\,Na_2 . CO\,OC_2\,H_5 + 2\,C_2H_5J = 2\,Na\,J + CH\,(C_2\,H_5)_2 . CO\,OC_2\,H_5$$

Do takiego pojmowania przebiegu reakcyi pomiędzy sodem i estrem etylowym kwasu octowego widzieli się wspomniani badacze zniewoleni, gdyż otrzymali w istocie przez działanie jodku metylu na produkt reakcyi, oprócz pochodnej metylowej ciała otrzymanego przez Geuthera, ester kwasu etylooctowego i kwasu dwuetylooctowego.

Co się tyczy konstytucyi produktu po raz pierwszy zauważonego przez Geuthera — $C_6\,H_9\,Na\,O_3$, to Frankland i Duppa sądzili, że można ją oddać przez wzór:

$$CH_3 - CO - CH\,Na - CO - O\,C_2\,H_5 ,$$

gdyż otrzymali z metylowej lub etylowej pochodnej tego ciała metylo- względnie etyloaceton $CH_3 . CO . CH_2 . CH_3$ i $CH_3 . CO\,CH_2 . C_2\,H_5$.

Geuther wnioski te odrzucił i uważał ciało $C_6\,H_{10}\,O_3$ za kwas, przeczył też, aby istniały wyżej wspomniane estry zawierające sód i udowodnił wreszcie, że pochodna etylowa związku sodowego $C_6\,H_9\,Na\,O_3$ daje z łatwością przy ogrzaniu z etylanem sodowym ester etylowy kwasu etylooctowego. Fakt ostatni zachwiał bardzo wnioskowanie badaczów angielskich, gdyż etylan sodowy wytwarza się zawsze podczas działania sodu na ester acetoctowy, zauważony więc ester etylowy kwasu etylooctowego mógł pochodzić właśnie z tej reakcyi.

Sprawa budowy związku Geuthera przez dłuższy czas poszła w zapomnienie, odżyła dopiero pod wpływem

klasycznych prac Wislicenusa[1]). Przedewszystkiem badacz ten zanalizował dotychczas postawione wzory dla nowego związku, wzór Franklanda i Duppa i wzór Geuthera, który uważał ciało przezeń odkryte za kwas etylodwuoctowy. Jeżeli ostatni ma słuszność w takim razie, mówił Wislicenus, trudno zrozumieć fakt, że produkt alkilacyi tego ciała nie daje przy zmydleniu tak samo acetonu, jak produkt niealkilowany. W samej rzeczy jednak ciało $C_6H_{10}O_3$ daje przy zmydleniu aceton, a ciało $C_6H_9.CH_3.O_3$ daje, jak już wspomniano, metyloaceton. Następnie zwraca uwagę okoliczność, że grupa metylowa, wstępując na miejsce sodu w ciele $C_6H_9NaO_3$, przyczepia się do węgla, jak to dowodzi powstawanie późniejsze metyloacetonu, a nie do tlenu co powinnoby nastąpić gdyby pogląd Geuthera był słuszny. Dalej należy zawnioskować, że sód w tym przypadku nie jest połączony z tlenem, jak to ma miejsce w solach kwasów, lecz z węglem. Następujące równania tłumaczą według Wislicenusa zachowanie się estru kwasu acetooctowego, i jego pochodnych, w sposób zadawalniający:

$$C_6H_{10}O_3 + 2NaOH = Na_2CO_3 + C_2H_5.OH + CH_3.CO.CH_3$$
$$C_6H_9.R.O_3 + 2NaOH = Na_2CO_3 + C_2H_5OH + CH_3.CO.CH_2R$$
$$C_6H_8R_2O_3 + 2NaOH = Na_2CO_3 + C_2H_5OH + CH_3.CO.CHR_2$$

Wislicenus zaakceptował więc w głównych zarysach poglądy Franklanda, a we wzorze dla związku sodowego:

$$CH_3.CO.CHNa - COOC_2H_5$$

nie widział nic nieprawdopodobnego, gdyż, jak twierdził, poznaliśmy inne związki, w których wodór połączony z węglem ulega substytucyi przez metale, np. acetylen i nitrometan. Sąsiedztwo dwu grup karbonilowych CO

[1]) Ann. **186**, 163 (1877); **190**, 257 (1877).

może nadać wodorowi grupy CH_2 charakter wodoru kwasowego.

Dalsze badania naogół potwierdziły te zapatrywania i pogłębiły je znacznie. Z pomiędzy otrzymanych rezultatów podkreślić należy następujące: Ester acetooctowy posiada tylko jeden wodór zdolny do zamiany przez metal. Zastępując metal przez rodnik alkilowy otrzymuje się pochodne, w których jeden atom można jeszcze raz podstawić przez metal, czyli że pośrednio można rzeczywiście podstawić z kolei dwa atomy wodoru przez metal. Szereg otrzymanych w ten sposób ciał, można formułować zatem tak:

$CH_3 . CO . CH_2 . CO OC_2 H_5$
$CH_3 . CO . CH Na CO OC_2 H_5$
$CH_3 . CO . CH R . CO OC_2 H_5$

$CH_3 . CO . C Na R . CO OC_2 H_5$
$CH_3 . CO . CR_2 . CO OC_2 H_5$

W ten sposób można otrzymać różnorodne pochodne estru acetooctowego, których doniosłość jest wielką ze względu na przemiany jakim one ulegają, dając nowe związki z szeregu ketonów albo kwasów. Pod wpływem alkalij rozcieńczonych rozkładają się z nich wszystkie w ten sposób, że dają alkohol, kwas węglowy i ketony, dlatego reakcya ta nosi też nazwę hydrolizy ketonowej:

$$CH_3 - CO - CR R_1 \vdots CO OC_2 H_5 + 2 H_2 O = C_2 H_5 OH + H_2 CO_3$$
$$+ CH_3 - CO - CH R R_1 .$$

Alkalija natomiast stężone, szczególnie zaś w roztworze wyskokowym, powodują rozerwanie się cząsteczki w innem miejscu, dając substytuowane kwasy octowe (t. zw. hydroliza kwasowa):

$$CH_3 - CO \vdots CR R_1 - CO OC_2 H_5 + 2 H_2 O = C_2 H_5 OH +$$
$$CH_3 . CO OH + CH R R_1 - CO OH .$$

Z pomiędzy innych ciekawych reakcyj estru acetooctowego na uwagę zasługują jeszcze następujące: Przez działanie estru kwasu chlorooctowego na połączenia sodowe estru acetooctowego otrzymuje się ester etylowy kwasu acetobursztynowego, z którego przez działanie czynników hydrolizujących powstaje kwas bursztynowy:

$$CH_3CO - CH . Na - CO OC_2H_5 + Cl . CH_2 . CO OC_2H_5 =$$

$$= \begin{matrix} CH_3 - CO - CH - CO OC_2H_5 \\ | \\ CH_2 - CO OC_2H_5 \end{matrix} + NaCl$$

$$\begin{matrix} CH_3 . CO - CH . CO OC_2H_5 \\ | \\ CH_2 - CO OC_2H_5 \end{matrix} + 3H_2O = 2C_2H_5OH + CH_3 . COOH + \begin{matrix} CH_2 . CO OH \\ | \\ CH_2 . CO OH \end{matrix}$$

Inny typ syntez, umożliwionych przez wykrycie estru acetooctowego, jest następujący:

$$\begin{matrix} CH_3 . CO - CH\ Na - CO OC_2H_5 \\ CH_3 . CO - CH\ Na - CO OC_2H_5 \end{matrix} + 2J = 2NaJ +$$

$$\begin{matrix} CH_3 - CO - CH - CO OC_2H_5 \\ | \\ CH_3 - CO - CH - CO OC_2H_5 . \end{matrix}$$

Dalej, ester acetooctowy i jego pochodne, jako ketony, mogą być zredukowane, przyczem powstają drugorzędowe alkohole; w ten sposób otrzymać można np. kw. β-hydroksybutyrowy, względnie jego ester:

$$CH_3 . CH . OH - CH_2 . CO OC_2H_5$$

który pod wpływem wyższej temperatury traci wodę dając ester krotonowy:

$$CH_3 . CH . OH . CH_2 . CO OC_2H_5 = H_2O + CH_3 . CH : CH . CO OC_2H_5$$

reakcya, umożliwiająca w ten sposób przejście od kwasów nasyconych do nienasyconych.

Ważną rolę odegrał ten związek także w syntezach ciał pirydynowych [1]), pyrrolowych [2]) i purynowych [3]).

Przykłady powyższe przytaczamy jedynie w tym celu, aby wykazać jak piękne rezultaty dała chemia kw. acetooctowego już za czasów pierwszych prac Wislicenusa. Myliłby się jednak ten, ktoby chciał widzieć w tem dowód słuszności poglądu Wislicenusa na budowę tego ciała. Podniesiono niebawem kwestyę, czy nie lepiej oddają się własności estru acetooctowego przez wzór hydroksylowy:

$$CH_3 . C — OH:CH . CO OC_2 H_5$$

t. j. czy nie należałoby tego ciała uważać raczej za ester kwasu oksyketonowego? Różnica pomiędzy tymi wzorami jest bardzo nieznaczna i przypomina dyskutowaną w przypadku dwu wzorów izatyny. Uwzględniono go jednak z następujących powodów. Tłumaczenie kwasowego charakteru estru acetooctowego nie zadawalniało wielu. Pytano się, czy wpływ, jaki przypisuje Wislicenus dwu grupom karbonilowym, na wodory grupy, znajdującej się między tamtemi, ma charakter ogólny. Następnie pytano się, czy grupy alkilowe, podstawiając atom sodowy, czynią to w całem tego słowa znaczeniu, t. j. czy nie ma tu wyjątku z pewnej reguły, podniesionej niemal do znaczenia aksiomatu, a następnie, jeżeli wątpliwości tego rodzaju są dopuszczalne, czy ester acetooctowy i połączenia jego sodowe muszą koniecznie posiadać tę samą konstytucyę, albo czy raczej nie mogą przedstawiać dwu typów odmiennych?

Pragnąc zbadać wpływ grup karbonilowych na wodory, przyczepione do węgla sąsiedniego, poddano szczegó-

---

[1]) Ann. **215**, 40. Ber. **16**, **1607**.

[2]) Ob. rozdział o budowie barwika krwi i chlorofilu.

[3]) Ann. **229**, 1 (1885).

łowym studyum reakcye pomiędzy sodem a innemi ciałami, zbudowanemi przypuszczalnie analogicznie do estru acetooctowego. Do takich należy między innemi eter malonowy:

$$C_2H_5O . CO . CH_2 . CO . OC_2H_5 .$$

Reaguje on z sodem w sposób zupełnie podobny jak eter acetooctowy, dając ciało, które różni się tylko o tyle od sodowego połączenia eteru acetooctowego, że rozkłada się już pod wpływem wody. Okazało się dalej, że do tworzenia związku sodowego jest zdolny nawet zwykły aceton, a wytworzona pochodna reaguje na ogół w sposób bardzo analogiczny do eteru acetooctowego. Reakcya ta jest ogólną dla ketonów, jak wykazał Freer, a zachodzi nawet z aldehydem octowym $CH_3 . COH$, z czego wypływa, że obecność tylko jednej grupy karbonilowej wystarcza, aby nadać wodorom sąsiedniego węgla charakter kwasowy. Oprócz grupy karbonilowej i inne układy t. zw. elektro-odjemne wywierają wpływ podobny, jak to wykazał Wiktor Meyer[2]) dla cyanku benzylu:

$$C_6H_5 - CH_2 - CN,$$

który z łatwością wytwarza »sól« z sodem, albo ester kw. cyanooctowego:

$$C_2H_5 . O . CO . CH_2 . CN,$$

albo nitryl malonowy:

$$CN . CH_2 . CN,$$

W ten sposób usunięto pewną wyłączność w zachowaniu się eteru acetooctowego; udowodniono, że ciało to w zachowaniu się względem sodu bynajmniej nie zajmuje jakiegoś stanowiska wyjątkowego.

---

[1]) Ann. **13**, 308 (1890). **15**, 582 (1893). **17**, 1 (1895). **19**, 878 (1897). **18**, 552 (1896).

[2]) Ber. **20**, 534, 2944 (1887).

Spostrzeżenia opisane nie przesądzają jednak kwestyi, co do konstytucyi utworzonych połączeń sodowych. Można bowiem przypuścić, że, aczkolwiek eter acetooctowy posiada konstytucyę odpowiadającą wzorowi:

$$CH_3 . CO . CH_2 . CO O C_2 H_5 ,$$

to jednak pochodna sodowa ma budowę odmienną, że oddaje się przez wzór: $CH_3 . C — O Na = CH . CO O C_2 H_5$. Frankland i Duppa rozstrzygnęli to pytanie na korzyść wzoru: $CH_3 . CO . CH . Na . CO O C_2 H_5$, utrzymując, że skoro alkilowane pochodne eteru acetooctowego zawierają grupę alkilową w związku z atomem węgla, to oczywiście i atom sodu, który został przez ów alkil podstawiony, musiał również być przyczepiony do węgla, nie zaś do tlenu. Przeciwko tej argumentacyi początkowo nic nie można było powiedzieć, przekonano się jednak z czasem, że twierdzenie, jakoby wstępujący nowy rodnik zajmował zawsze tylko to samo miejsce, które zajmował atom lub rodnik przy substytucyi wydzielany, nie zawsze jest słuszne. Przekonano się mianowicie, że cyanek potasu daje z haloidkami alkilów normalne cyanki wzoru:

$$R — C \equiv N,$$

podczas gdy cyanek srebrowy daje w analogicznych warunkach izocyanki składu:

$$R — N = C:.$$

Podobne zjawiska zauważono, badając azotyny i siarczyny. Mogła tu więc zajść okoliczność, że rodnik w samej rzeczy, wbrew ogólnym regułom nie zajął miejsca występującego atomu metalu, albo też, że konstytucya soli potasowych różni się od budowy soli srebrowych.

Sprawa atoli uległa dalszej komplikacyi, gdy przekonano się [Michael[1]], że nie wszystkie pochodne, wy-

[1]) Ber. 22, 1763 (1889).

tworzone zapomocą soli sodowej eteru acetooctowego, zawierają wstępujący rodnik w związku z węglem; ester kwasu chloromrówkowego np., działając na sól sodową eteru acetooctowego, daje ciało, którego konstytucya, sądząc z własności jego, a szczególniej z produktów rozkładu, przedstawia się przez wzór:

$$\begin{array}{l} CH_3 - \underset{\displaystyle\overset{|}{O} - CO\,O\,C_2H_5}{C} = CH - CO\,O\,C_2H_5 \end{array}$$

a nie przez:

$$\begin{array}{l} CH_3 - CO - \underset{\displaystyle\overset{|}{CO\,O\,C_3H_5}}{CH} - CO\,O\,C_2H_5 . \end{array}$$

Co więc teraz myśleć o konstytucyi w mowie będącego sodowego połączenia? Reakcye, studyowane przez Franklanda, Duppa i Wislicenusa przemawiają na korzyść wzoru ketonowego, a reakcya Michaela za wzorem hydroksylowym. Którym przypisać większą miarodajność? Odpowiedź zaiste nie łatwa, lecz porównywając otrzymane rezultaty w tym przypadku z historyą badań izatyny, dochodzi się chyba tylko do wniosku, że zagadnień konstytucyjnych nie można wogóle rozstrzygać na zasadzie chemicznego zachowania się metalowych połączeń badanego ciała, i że jest rzeczą zupełnie możliwą, że eter acetooctowy i podobne ciała, mają całkiem inną konstytucyę, niż połączenia ich metalowe.

Można sobie teraz postawić pytanie, w jaki sposób zachodzi przemiana eteru acetooctowego w związek sodowy o zasadniczo odmiennej konstytucyi, i które z oddziaływań soli sodowej należy uważać za normalne, a które za nienormalne; czy to, które prowadzi do pochodnych z rodnikiem połączonym z węglem, czy też to, które daje pochodne z rodnikiem związanym z tlenem? Na pierwsze pytanie odpowiedzi zupełnie zadawalniającej dać jeszcze nie można, poznamy atoli później szereg faktów, które

zdają się wskazywać na to, że rola rozpuszczalnika w takich razach jest nadzwyczajnie wielka. Co zaś do drugiego pytania, to zdaje się, że prace Claisena i Lowmanna[1]), mające na celu wyświetlenie mechanizmu reakcyi prowadzącej do soli sodowej eteru acetooctowego, wyświetlają je w sposób zadawalniający. Badacze ci przekonali się, że ester kw. benzoesowego przyłącza z łatwością alkoholan sodowy, wytwarzając ciało nowe w myśl równania:

$$C_6H_5C\begin{cases}OC_2H_5\\O\end{cases} + NaOC_2H_5 = C_6H_5C\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\\ONa\end{cases}.$$

Ciało to reaguje z octanem etylowym w sposób następujący:

$$C_6H_5C\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\\ONa\end{cases} + \begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\!\!>C-COOC_2H_5 = 2\,C_2H_5.OH + C_6H_5.(ONa):CH-COOC_2H_5$$

dając połączenie sodowe estru kwasu benzoilooctowego.

Doświadczenie zebrane przy tej przemianie można spożytkować przy wytłumaczeniu reakcyi, której rezultatem jest sól sodowa eteru acetooctowego. Praktyka wykazała, że sód nie może atakować czystego estru octowego, niezbędną jest obecność choćby tylko śladów alkoholu. Z ostatniego wytwarza się etylan sodowy, który natychmiast przyłącza się do estru octowego. Utworzony produkt kondensuje się dalej z cząsteczką estru octowego, przyczem wytwarza się związek sodowy estru acetooctowego i alkohol. Ostatni wchodzi ponownie w reakcyę w sposób tylko co opisany:

$$CH_3-C\begin{cases}OC_2H_5\\O\end{cases} + NaOC_2H_5 = CH_3-C\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\\ONa\end{cases},$$

[1]) Ber. **20**, 651 (1887); **21**, 1154 (1888).

$$CH_3-C\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\\ONa\end{cases}+\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\!\!>C.COOC_2H_5=2C_2H_5OH+$$
$$+CH_3.C(ONa)=CH.COOC_2H_5.$$

Z takiego postawienia sprawy wynikałoby więc, że związek sodowy eteru acetooctowego zawiera sód w połączeniu z tlenem, i że reakcye, przy których z połączenia tego powstają związki, w których na miejscu sodu znajdują się rodniki w połączeniu z tlenem, są reakcyami normalnemi sodowego połączenia estru acetooctowego.

Co się zaś tyczy powstawania ciał z charakterem innym, w których podstawiający rodnik znajduje się w związku z węglem, to tworzenie się ich tłumaczy Michael[1]) zapomocą t. zw. hipotezy addycyi, którą posługiwał się zresztą już Baeyer przy tłumaczeniu nienormalnego zachowania się izatyny. Przypuścimy, że związek AB ulega przyłączeniu do sodowego związku estru acetooctowego.

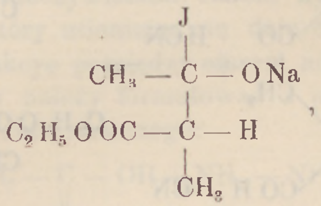
Według Michaela addycya następuje w ten sposób, że ten ze składników ciała AB, który ma najwięcej powinowactwa do sodu, przyłącza się do tego węgla, do którego przyczepiona jest grupa ONa, jak to tłumaczą wzory następujące:

$$\begin{matrix}CH_3-C-ONa\\ \|\\ COOC_2H_5-C-H\end{matrix}+\begin{matrix}A\\|\\B\end{matrix}=\begin{matrix}A\\|\\CH_3-C-ONa\\|\\COOC_2H_5-C-H\\|\\B\end{matrix}$$

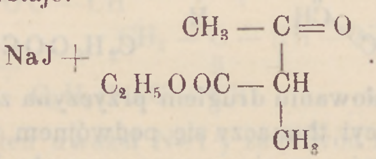
W drugiem stadyum reakcyi następuje odszczepienie A wraz z sodem i pozostaje ciało, w którem mamy rodnik B przyczepiony do węgla. Przykładem konkretnym takiej reakcyi jest działanie jodku metylu na sól sodową eteru acetooctowego. Według Michaela jod łączy się, skut-

[1]) J. pr. Ch. [2], 37, 486 (1887).

kiem większego powinowactwa do sodu, z węglem, stojącym w związku z grupą ONa i otrzymuje się ciało:



z którego powstaje:



Hipoteza tego rodzaju reakcyj addytywnych zawiodła jednak w licznych przypadkach, pomimo to można ją uważać za bardzo pożyteczną kierowniczkę przy dalszych studyach, tem bardziej, że Nef[1]) niejednokrotnie zdołał wyosobnić ciała, które dawniej uchodziły tylko za przejściowe produkty hipotetyczne.

W świetle tych poglądów działanie chlorowodoru na sól sodową estru acetooctowego prowadzić musi oczywiście do wzoru dla estru wolnego, zalecanego przez Franklanda i Wislicenusa, mianowicie:

$$CH_3 - CO \,.\, CH_2 \,.\, COOC_2H_5 \,.$$

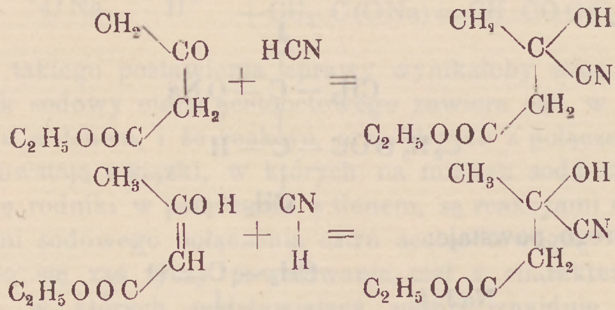
Zobaczmy, o ile wzór ten znajduje poparcie przez reakcye, w których metale żadnej roli nie odgrywają.

Ketonowe połączenia reagują, jak wiadomo, z cyanowodorem, wytwarzając ciała przez addycyę, należało się więc spodziewać, że jeżeli ester acetooctowy również zalicza się do tej gromady związków, to w takim razie połączy się z cyanowodorem. Reakcya zachodzi w istocie, lecz, jak zaraz zobaczymy, nie może być uważaną jako

---

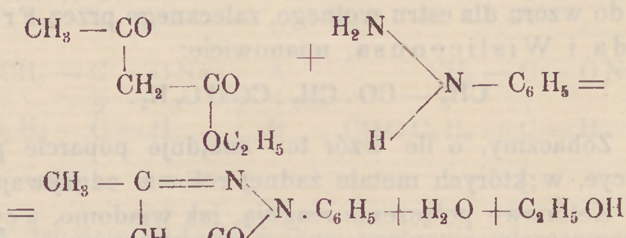
1) Ann. **280**, 290 (1894). **287**, 347 (1885). **298**, 202 (1897).

bezwzględna podpora wzoru ketonowego, gdyż równie dobrze tłumaczy się ona wzorem hydroksylowym:



W formułowaniu drugiem przyczyna zachodzenia addytywnej reakcyi tłumaczy się podwójnem wiązaniem pomiędzy węglami, a w pierwszem, grupy karbonilowej; oba zaś prowadzą do tego samego wzoru dla wytworu reakcyi.

Podobnie też nierozstrzygającą jest reakcya z fenilohydrazynem. Ciało to jest znakomitym odczynnikiem na grupę ketonową i Knorr[1]) udowodnił, że ester acetooctowy rzeczywiście reaguje łatwo z fenilohydrazynem, przyczem wytwarza się hydrazon, który jednak bardzo łatwo odszczepia alkohol i wytwarza fenilo-metylo-pyrazolon:



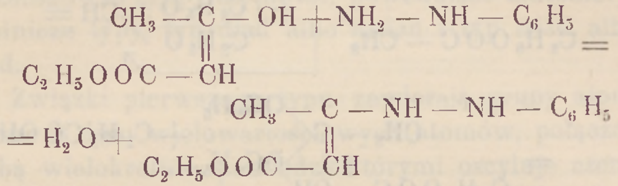
Reakcyę tę poddał gruntownym badaniom Nef[2]) i wykazał, że utworzony pierwotnie fenilohydrazon może być utleniony, przyczem wytwarza się ciało, zawierające

---

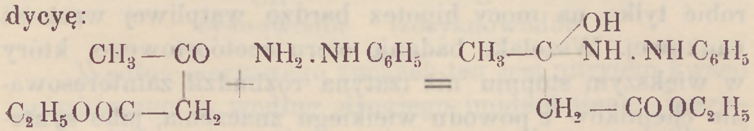
[1]) Ann. **238**, 147 (1886); **279**, 186 (1893).

[2]) Ann. **266**, 70 (1891).

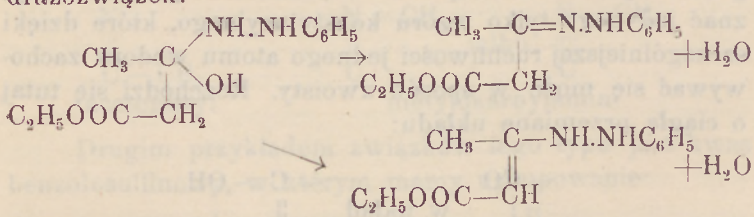
o dwa atomy wodoru mniej i zawnioskował, że pierwszy produkt kondensacyi estru acetooctowego z fenilohydrazynem jest w rzeczywistości ciałem hydrazowem a nie hydrazonem, który utleniając się daje ciało azowe. Stąd wniosek, że reakcyę pomiędzy eterem acetooctowym a fenilohydrazynem należy formułować z pomocą hydroksylowego wzoru dla pierwszego:



Wynik ten uważał Nef[1]) za dowód hydroksylowego wzoru. Potem atoli ten sam badacz doszedł do wniosku, że reakcya wogóle pomiędzy grupą karbonilową a hydrazynem odbywa się w pierwszem stadyum przez addycyę:



z utworzonego zaś produktu przejściowego może się wytworzyć przez odszczepienie wody albo hydrazon albo hydrazozwiązek:

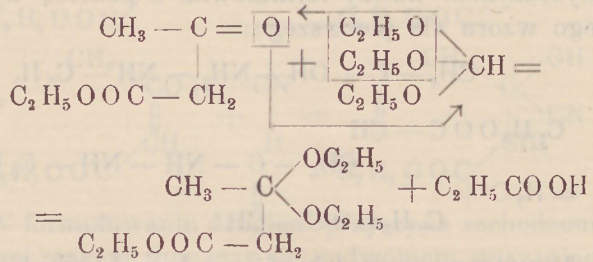


a zatem z konstytucyi ostatnio wytworzonego ciała nie można wnosić o budowie eteru acetooctowego. A więc i fenilohydrazyn nie może dać jasnej odpowiedzi w interesującej nas sprawie.

---

[1]) Ann. **270**, 289, 333 (1892).

Istnieje jednak jedna reakcya[1]), która nie dopuszcza dwoistego tłumaczenia, a wypowiada się stanowczo na korzyść wzoru ketonowego, mianowicie kondensacya estru kwasu orto-mrówkowego z eterem acetooctowym, przyczem wytwarza się dwuetoksybutyrowy ester:



Wzór hydroksylowy przemiany tej nie może tłumaczyć zupełnie, chyba że i tutaj przyjmiemy przedwstępne wytwarzanie się produktów pośrednich, co można jednak robić tylko na mocy hipotez bardzo wątpliwej wartości naukowej. Wszelako badanie eteru acetooctowego, który w większym stopniu niż izatyna rozbudził zainteresowanie chemików z powodu wielkiego znaczenia, jako syntetyczny czynnik wogóle, przyczyniło się przedewszystkiem do postawienia hipotezy tautomeryi Laara. Według niego i tutaj rozchodzi się o ciało, któremu niepodobna przyznać jedynego tylko wzoru konstytucyjnego, które dzięki szczególniejszej ruchliwości jednego atomu wodoru zachowywać się może w sposób dwoisty. Rozchodzi się tutaj o ciągłą przemianę układu:

$$\begin{array}{c} -CO \\ | \\ -CH_2 \end{array} \quad \text{w układ} \quad \begin{array}{c} -C-OH \\ \| \\ -CH \end{array}$$

Podobnych ciał, jak już mieliśmy sposobność podnieść, poznano dużo, i aczkolwiek hipoteza Laara, jak zoba-

[1]) Claisen. Ber. **29**, 1005 (1896).

czymy w następstwie, prawdopodobnie zmuszoną będzie ustąpić z widowni, to jednak niepodobna odmówić jej twórcy zasługi za to, że przez krytyczny rozbiór nagromadzonego wielkiego materyału eksperymentalnego, umożliwił zdobycie jasnego poglądu na te układy atomowe, które przyczyniają się do zjawiska t. zw. tautomeryi, bez względu na istotną jego naturę. Według Laara można rozszeregować grupy atomowe, powodujące tautomeryę na zasadnicze typy, typ diad albo artiad i typ triad albo perissad.

Związki pierwszego typu zawierają grupy atomowe złożone z dwu wielowartościowych atomów, połączonych z sobą wielokrotnie, pomiędzy którymi oscyluje atom wodoru. Związkiem takim jest kwas pruski; dla niego są możliwe dwa wzory:

$$\begin{array}{c} N \\ ||| \\ CH \end{array} \qquad \begin{array}{c} NH \\ || \\ C \end{array}$$

cyanowodór izocyanowodór

Według pierwszego związek ten jest nitrylem kwasu mrówkowego, a według drugiego imidem tlenku węglowego. W stanie wolnym nie znamy dwu modyfikacyj tego ciała, alkilowe zaś połączenia znane są w dwu odmianach, odpowiadających dwu powyższym wzorom:

$$\begin{array}{c} N \\ ||| \\ C - CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} N - CH_3 \\ || \\ C \end{array} \quad \text{albo} \quad \begin{array}{c} N - CH_3 \\ |||| \\ C \end{array}$$

acetonitryl metylokarbylamin

Drugim przykładem związków tego typu jest kwas benzolosulfinowy, w którym mamy ugrupowanie:

$$\begin{array}{c} \text{I} \\ OH \\ | \\ O = S - \end{array} \quad \text{względnie} \quad \begin{array}{c} \text{II} \\ O \\ || \\ O = SH - \end{array}$$

Sól sodowa daje z jodkami alkilów sulfony, zbudowane w myśl typu II, a z estrem kwasu węglowego

prawdziwe estry kwasu sulfinowego, w myśl ugrupowania I-szego.

Triady Laara składają się z trzech wielowartościowych atomów, sprzężonych z sobą pojedyńczem i podwójnem wiązaniem, z których jeden z końcowych atomów połączony jest z »ruchliwym« atomem wodoru:

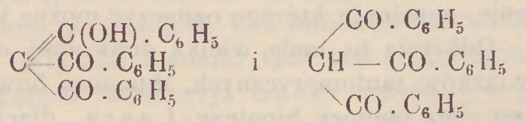
$$X:Y.Z—H \quad \text{albo} \quad H—X.Y:Z.$$

Środkowy atom musi być conajmniej trójwartościowym, boczne zaś mogą być dwuwartościowe. Przez kondensacyę dwu triad, posiadających jeden atom wspólny, powstają grupy o pięciu atomach — pentady, a z trzech triad w sposób analogiczny heptady. Wreszcie może też mieć miejsce połączenie triady i diady przyczem powstają tautomeryczne grupy o czterech atomach. Laar rozróżnia sześć klas triad, które można z kolei rozklasyfikować na kilka grup. Dla braku miejsca nie możemy podać szczegółów tej klasyfikacyi, która zresztą większego znaczenia nie posiada. Zadowolnimy się podaniem ogólnej charakterystyki zjawiska tautomeryi według Laara.

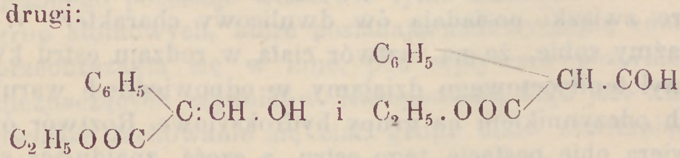
Niektóre ciała reagują w myśl dwu wzorów konstytucyjnych. Pewne reakcye mające, według teoryi struktury, prowadzić do ciał izomerycznych, w rzeczywistości dają ciała identyczne. Anormalne takie zachowanie się okazują tylko ciała, zawierające pewne charakterystyczne układy atomowe, w których zawsze znajdują się wiązania podwójne i wodory w pewnem położeniu. Schematycznie przyczyna tautomeryi polega na zmianie miejsca atomu wodoru i podwójnego wiązania. Z chwilą gdy atom wodoru zostaje zastąpiony przez rodnik skomplikowany, zjawisko tautomeryi ustępuje miejsca izomeryi właściwej, t. j. że odmiany przewidywane przez teoryę struktury dają się wyosobnić w rzeczywistości. Właściwą przyczynę zjawiska widziano, jak już niejednokrotnie podnosiliśmy, w oscylacyach atomów wodoru i podwójnych wiązań w cząsteczce. Z tego powodu zjawisko otrzymało też nazwę

desmotropii (δεσμός = wiązanie, τρέπειν = zmieniać), a grupy które łatwo przemieniają się jedna w drugą skutkiem zmiany wiązań, grupami desmotropowemi. Laar więc odmawia związkom tautomerycznym określonych wzorów konstytucyjnych. Okazało się jednak, że zapatrywanie takie jest zasadniczo błędne, że udać się może wyosobnienie dwu odmian niektórych ciał, które dawniej uważano za tautomeryczne, odmian które nader łatwo przechodzą jedna w drugą, że zatem przyczyna dwulicowości, t. zw. tautomeryczności ciał, tkwi raczej w tej okoliczności, że ciała te, czy to pod wpływem warunków fizycznych, czy też pod wpływem odczynnika, zmieniają swoją konstytucyę w sposób dawniej dla eksperymentu nieuchwytny, dziś zaś w wielu przypadkach mniej lub więcej gruntownie zbadany.

Zasługa odkrycia takich ciał należy się Claisenowi[1]) i W. Wislicenusowi[2]). Chemicy ci badali tautomeryę trójbenzoilometanu i estru etylowego kwasu formylooctowego. Pierwszy reagował w myśl dwu następujących wzorów:



a drugi:



t. j., że ciała te, podobnie jak izatyna, albo ester acetooctowy, zachowywały się niekiedy na podobieństwo ciał, zawierających grupę hydroksylową, a niekiedy jak związki grupy tej pozbawione. Znamienną cechą tych ciał jest

---

[1]) Ann. **294**, 25 (1896).
[2]) Ann. **291**, 147 (1896).

jednak okoliczność, że istnieją one w dwu odmiennych postaciach, które można stosunkowo łatwo wyosobnić, albo też, które nader łatwo przemieniają się jedna w drugą. Przemiany takie zależne są w wysokim stopniu od temperatury i natury rozpuszczalnika. Najlepiej zbadano pod tym względem ester kwasu formylofeniloocotowego. Bez względu na to, czy weźmiemy formę hydroksylową (tak zwaną postać enolową), czy formę aldehydową, otrzymamy po rozpuszczeniu w jakimbądź rozpuszczalniku mieszaninę obu form. Szybkość przemiany i stosunkowa ilość obu form zależy oprócz wspomnianej już natury rozpuszczalnika i temperatury, także od koncentracyi roztworu. W roztworach alkoholowych większe stężenie sprzyja powstawaniu formy enolowej, która z drugiej strony jest zależną od t. zw. siły dyssocyującej rozpuszczalnika. Rozpuszczalniki silniej dyssocyujące (jak np. alkohol) sprzyjają układowi aldehydowemu, słabiej (jak benzol) enolowemu.

Przekonano się o tem zapomocą tak zwanej reakcyi chlorku żelazowego, który z formą enolową daje fioletowe zabarwienie, natężenie którego oznaczyć można kolorymetrycznie. Odkrycia te mają wielką doniosłość dla teoryi t. zw. związków tautomerycznych, tłumaczą bowiem bardzo dobrze bez pomocy hipotezy Laara, dlaczego niektóre związki posiadają ów dwulicowy charakter. Wyobraźmy sobie, że na roztwór ciała w rodzaju estru kw. formylofeniloocotowego działamy w odpowiednich warunkach odczynnikiem na grupy hydroksylowe. Roztwór ów zawiera obie postacie tego estru, a część, znajdująca się w roztworze jako związek hydroksylowy, wejdzie z odczynnikiem w reakcyę. Skutkiem tego istniejący dawniej stan równowagi pomiędzy estrami ulegnie zmianie, część estru, pozostająca w rotworze jako związek aldehydowy, przekształci się w ester hydroksylowy, który znów zostanie zaatakowany przez odczynnik i sprawa ta odbywać się będzie dopóty, dopóki cała ilość estru nie zamieni się

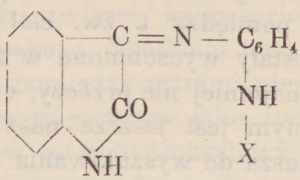
w odpowiednie połączenie hydroksylowe, wchodzące w reakcyę z odczynnikiem. Rezultat ostateczny będzie taki, jak gdyby roztwór zawierał wyłącznie związek hydroksylowy.

Stosując następnie odczynnik na grupę aldehydową, otrzymamy wreszcie pochodną aldehydową, aczkolwiek na początku roztwór mógł zawierać jednocześnie obie postacie badanego estru.

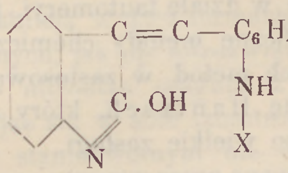
Główny wynik powyżej powiedzianego jest ten, że konstytucya ciała nie jest funkcyą niezmienną, lecz, że przeciwnie, jest zależną od najrozmaitszych czynników, których wpływ, z biegiem czasu i gruntownych badań, daje się oznaczyć z wystarczająca ścisłością, i że tautomerya w znaczeniu hipotezy Laara nie istnieje. W danych warunkach każde ciało ma pewną określoną budowę, w myśl teoryi struktury, budowę zależną nietylko od temperatury, w której się ciało znajduje, ale i od rozpuszczalnika. Twierdzenie więc, że badane ciało zawiera taką lub ową konstytucyę bez bliższego określenia warunków zewnętrznych, jest tak samo niewystarczające, jak np. twierdzenie, że wodór lub tlen są cieczami lub gazami, niedającemi się skroplić, bez bliższego określenia temperatury i ciśnienia, stanami tych ciał rządzących. Wobec tego hipoteza tautomeryi Laara upada, a z prac tego uczonego pozostaje właściwie tylko uklasyfikowanie tych grup atomowych, które posiadają nadzwyczajną zdolność przeobrażania się w inne, pod wpływem pozornie nic nieznaczących czynników. Następstwem tego jest właśnie dwoiste zachowanie się ciał, grupy takie zawierających, wobec pewnych odczynników chemicznych.

Fakt, że z pomiędzy t. zw. ciał tautomerycznych tylko nieliczne zostały wyosobnione w dwu formach, poglądom takim bynajmniej nie przeczy, dowodzi tylko, jak mało udoskonalonym jest jeszcze nasz sposób eksperymentowania i zmusza do wyszukiwania takich warunków, w których nieznana owa forma byłaby zdolną do samo-

dzielnego istnienia. Nie jest wreszcie rzeczą wykluczoną, że niektóre t. zw. ciała tautomeryczne istnieją wogóle tylko w jednej formie, a wytwarzanie pochodnych, których podkładem teoretycznym jest forma inna, jest li tylko wynikiem oddziaływania odczynnika. Przykładów takich naliczyć można sporo. Weźmy np. izatynę. Fakt, że wobec o-fenilenodwuaminu izatyna zachowuje się w roztworze kw. octowego na podobieństwo o-dwuketonu, można tłumaczyć tak, że roztwór ten zawiera obie formy izatyny, dwuketonową i hydroksylową w równowadze, z których pierwsza reaguje momentalnie z o-dwuaminem, wytwarzając indofenazyn. Skutkiem tego istniejąca uprzednio równowaga ulega zmianie, układ, dążąc jednak do niej, wytwarza nowe ilości odmiany dwuketonowej, która znów wchodzi w reakcyę i t. d. aż do całkowitego wyzyskania izatyny. W przypadku zaś reakcyi z alkilowanymi o-dwuaminami rzecz się może mieć odwrotnie, mianowicie, z pomiędzy dwu istniejących odmian izatyny hydroksylowy układ reaguje momentalnie z dwuaminem, dwuketonowy pozostaje biernym, a w miarę znikania formy hydroksylowej przeobraża się w nią, umożliwiając przebieg reakcyi, aż do wyczerpania całej ilości izatyny. Temu tłumaczeniu można przeciwstawić jednak jeszcze inne. Można przypuścić, że izatyna w roztworze kwasu octowego ma postać związku dwuketonowego, który więc jako taki reaguje gładko z o-dwuaminem. Reakcyę zaś z alkilowanymi o-dwuaminami można tłumaczyć przypuszczając, że reakcya zachodzi naprzód pomiędzy grupą aminową pierwszorzędową, i że ciało pośrednio wytworzone wzoru:



przekształca się spontanicznie w:



które następnie traci wodę, dając pochodną pseudoindofenazynu.

Podobny sposób tłumaczenia reakcyj ciał tautomerycznych można stosować w wielu innych przypadkach, ale, jak to jeszcze raz podnieść musimy, małe oddaje usługi dla celów głównych tego rodzaju badań, mianowicie nie rozstrzyga z absolutną pewnością o konstytucyi ciała. Wobec tych ciągłych niedomagań zwykle praktykowanych metod badania konstytucyi, wobec stwierdzonego faktu, że niektóre t. zw. ciała tautomeryczne istnieją w dwu formach, z których każda odpowiada innemu wzorowi konstytucyjnemu, w formach, których istnienie zależne jest od najrozmaitszych wpływów fizycznych; wobec rodzącego się wreszcie podejrzenia, że odczynnik mający dać odpowiedź wiarogodną, rezultat ostateczny oddaje fałszywie, gdyż działa sam przekształcająco na ciało badane, zadano sobie pytanie, czy wogóle w tych subtelnych kwestyach konstytucyjnych nie należałoby stosować metod mniej skomplikowanych, mniej zależnych od wpływów zewnętrznych, jakiemi są metody fizyczne do oznaczania konstytucyi, a metodom chemicznym w takich razach przypisać rolę li tylko drugorzędną? W samej rzeczy, w czasach nowszych metody fizyczne coraz częściej bywają stosowane, a rezultaty zapomocą nich otrzymane należy uważać przy dzisiejszym stanie wiedzy za jedynie miarodajne. O metodach tych mówimy w innym rozdziale obszernie[1]), mają one zastosowanie oczywiście do oznaczenia konstytucyi wogóle, nietylko ciał tautomerycznych,

[1]) Ob. str. 13?.

w przeciwstawieniu do innych, również fizycznych, które stosuje się głównie w dziale tautomeryi, przyczem wprawdzie pewne specyficzne metody chemiczne je dopełniają. Opracowaniem tych metod w zastosowaniu do zjawiska tautomeryi zajął się Hantzsch, który na polu tem wogóle położył bardzo wielkie zasługi.

Metody stosowane przez wspomnianego badacza mogą mieć wprawdzie zastosowanie tylko w tych przypadkach, kiedy jedna z form tautomerycznych badanego ciała ma charakter kwasu lub zasady (co ma też miejsce w większości przypadków), a więc kiedy jest elektrolitem. Punktem wyjścia dla prac Hantzscha[1]) w tym kierunku były rezultaty badań nitrozwiązków tłuszczowych, względnie pochodnych węglowodorów mieszanych, które zawierały grupy nitrowe na miejscu wodoru części alifatycznej. Ciała te w pewnych warunkach reagują w myśl wzorów ciał hydroksylowych. Fenilonitrometan np. $C_6H_5 . CH_2 . NO_2$ jest związkiem trwałym, nieprzewodzącym prądu elektrycznego a więc niezdolnym, jako taki, do wytwarzania soli. Pod wpływem ługów przemienia się jednak w połączenie metalowe izo-fenilonitrometanu, budowy $C_6H_5 . CH:NO . OMe$, z którego można wydzielić wolny izo-fenilonitrometan, związek bardzo nietrwały, przekształcający się stopniowo w normalny fenilonitrometan, lecz przewodzący prąd elektryczny i wytwarzający sole skutkiem tego bezpośrednio.

Stopniowa izomeryzacya izo-nitrozwiązku w normalny nitrozwiązek może być badaną nawet w rozczynie wodnym, a to dzięki różnemu zachowaniu się obu odmian względem prądu elektrycznego.

Roztwór izozwiązku, początkowo względnie dobrze przewodzący prąd, zdolność tę stopniowo traci, wreszcie staje się nieprzewodnikiem, a roztwór wtedy zawiera normalny nitrowy związek. Na tem fakcie opierają się główne metody stosowane przez Hantzscha, które

[1]) Ber. 32, 575 (1899).

oczywiście mogą mieć zastosowanie i do takich związków, które nie istnieją w dwu formach odmiennych, jako takie wyosobnionych, jak np. nitrozwiązków alifatycznych. Nitrometan albo nitroetan reagują z wodzianem sodowym przeobrażając się w sole izonitrometanu lub -etanu.

Ostatnie w stanie wolnym nie dały się wyosobnić z powodu bardzo szybkiej izomeryzacyi w normalne nitro-związki, lecz pomimo to dało się metodą elektryczną niewątpliwie stwierdzić, że do samodzielnego istnienia są one niemniej zdolne. Przemianę nitroetanu uwidaczniają następujące dwa wzory: $CH_3-CH_2-NO_2 \rightarrow CH_3.CH=NO.ONa$.

Wytworzony zaś związek sodowy izonitrometanu przeobraża się pod wpływem kwasu solnego jak następuje: $CH_3-CH=NOONa+HCl=NaCl+CH_3.CH:NOOH$.

Że tak jest w istocie poucza fakt, że mieszanina równocząsteczkowych ilości związku sodowego izonitroetanu i chlorowodoru, przewodzi elektryczność znacznie lepiej aniżeli ekwimolekularny roztwór soli kuchennej, co tłumaczyć można tylko wytworzeniem się, obok soli kuchennej, ciała, które przewodzi elektryczność. Ciałem tem nie może być zwykły nitroetan, gdyż związek ten nie jest przewodnikiem elektryczności. Mieszanina wspomniana zmniejsza jednak z czasem zdolność przewodnictwa i posiada wreszcie tylko taką, jaka odpowiada soli kuchennej, co się tłumaczy właśnie stopniową przemianą izonitroetanu w nitroetan zwykły. Szybkość tej przemiany można śledzić bardzo dobrze, przyczem okazuje się, że przemiana wymagająca w 0° kilku dni, uskutecznia się w 25° w ciągu kilku minut. Izomeryzacyę odwrotną, t. j. przeobrażanie się nitroetanu w sól sodową izonitroetanu pod wpływem wodzianu sodowego, można śledzić w zupełnie analogiczny sposób. Mieszanina ekwicząsteczkowych ilości nitroetanu i wodzianu sodowego posiada przewodnictwo identyczne z ostatnim, t. j., że obecność nitroetanu, jako nieelektrolitu, nie daje się odczuć.

Niebawem wartość przewodnictwa ulega zmianie, co jest następstwem reakcyi:

$$CH_3 . CH_2 . NO_2 + NaOH = CH_3 . CH{:}NO . ONa + H_2O$$

czyli, że w odróżnieniu od zwykłych procesów neutralizacyi, odbywających się momentalnie, proces powyższy wymaga pewnego czasu. Przewodnictwo przytem zawsze się zmniejsza, gdyż wiadomo, że przewodnictwo wodzianu sodowego jest zawsze większe, niż jakiejkolwiek soli sodowej.

Łatwo zrozumieć, że powolny proces neautralizacyi, albo powolne, stopniowe, znikanie jonów hydroksylowych będzie zawsze charakterystyczne dla takich ciał, które same przez się będąc ciałami obojętnemi, stopniowo przeobrażają się w ciała, zdolne do odszczepiania jonów wodorowych, t. j. w kwasy. Hantzsch więc twierdzi, że, jeżeli przy procesie wytwarzania soli z badanego ciała można zauważyć wpływ czasu na przebieg zjawiska, to jest to dowodem tego, że dana cząsteczka zmienia się podczas neutralizacyi intramolekularnie; jest to także dowodem tego, że substancya niezdyssocyowana różni się konstytucyjnie od jej jonu. To samo odnosi się do procesu odwrotnego, rozkładu soli tego rodzaju.

Ciała, które zachowują się w sposób opisany (nitroetan), nazwał Hantzsch ogólnie pseudo-kwasami. Do kategoryi tej zalicza przytem i takie ciała, które, mając słaby charakter kwasowy, jak oksimy, mogłyby wytwarzać sole, pomimo to wytwarzają tylko sole z jonem silniej odjemnym, konstytucyjnie odmiennym.

Przy oznaczaniu więc konstytucyi ciała tautomerycznego posługiwać się można następującą regułą.

Jeżeli zauważy się przy wodorowem połączeniu zjawisko powolnej (stopniowej względem czasu) neutralizacyi, to mamy do czynienia z pseudo-kwasem.

Odwrócenie tej reguły nie zawsze jest dopuszczalne, t. j. nie można powiedzieć, że wszystkie pseudo-kwasy

okazują zjawisko powolnej neutralizacyi, albowiem może się zdarzyć i zdarza się często, że przemiana międzycząsteczkowa zachodzi tak szybko, że o zmierzeniu prędkości przemiany mowy być nie może, nawet zapomocą tak czułej metody, jaką jest elektryczna. Taki stan rzeczy mamy w przypadku dwunitroetanu, który wytwarza pod wpływem wodzianu potasowego sól, którego drugiej formy tautomerycznej nie zdołano jednak otrzymać. Proces neutralizacyi zachodzi przytem momentalnie, tak, że według starych poglądów możnaby nadać soli sodowej wzór $CH_3 . CK (NO_2)_2$. Przypuszczenie takie okaże się jednak zupełnie błędnem: dwunitroetan nie ma zupełnie charakteru kwasu, roztwory wodne reagują wobec lakmusu obojętnie, nie są przewodnikami elektryczności, a sól wspomniana rozpuszczona w wodzie oddziaływa również obojętnie, t. j. nie ulega hydrolizie.

Badanie soli różnych kwasów wykazało, że tylko sole stosunkowo silnych kwasów (począwszy od kw. octowego) nie ulegają hydrolizie, można więc było oczekiwać, że jeżeli powyższe formułowanie soli $CH_3 . CK . (NO_2)_2$ jest słuszne, to odpowiednie wodorowe połączenie będzie silnym kwasem. Wiemy natomiast, że tak nie jest, a więc sól ta musi pochodzić od związku o budowie zasadniczo innej, a mianowicie od izo-dwunitroetanu $CH_3 . C\begin{cases} NO_2 \\ NO . OH \end{cases}$, którego w stanie wolnym nie można wyosobnić z powodu momentalnie zachodzącej przemiany w normalny dwunitroetan.

Dochodzimy w ten sposób do drugiej reguły: Jeżeli związek wodorowy nieprzewodzący elektryczności daje sól potasowcową nieulegającą hydrolizie, albo ulegającą jej tylko w nieznacznym stopniu, to sól owa ma inną budowę niż pierwotne ciało wodorowe, czyli, że związek badany jest pseudokwasem. Eksperymentalne zastosowanie tej reguły najlepiej przeprowadzić można także zapomocą metody

elektrycznej: układ np. sól izodwunitroetanu + HCl daje niemal natychmiast normalny dwunitroetan + NaCl, t. j., że układ ten da nam przewodnictwo soli kuchennej. Niejednokrotnie atoli można stwierdzić przemianę międzycząsteczkową przez zwykłe miareczkowanie z pomocą indykatora. Sól np. sodowa dwunitroetanu reaguje obojętnie, podobnie jak i wolny dwunitroetan, skutkiem czego ekwicząsteczkowe roztwory związku sodowego i kw. solnego dadzą mieszaninę również obojętną, czyli, że kw. solny zobojętnia się, przynajmniej pozornie, nie przez zasadę lecz przez sól obojętną. Doświadczenie można też przeprowadzić w inny sposób, mianowicie wodzian sodowy można zobojętnić przez obojętnie reagujący rozczyn dwunitroetanu. Tego rodzaju procesy neutralizacyi Hantzsch nazywa anormalnemi zobojętnieniami i wypowiada twierdzenie: Anormalne zobojętniania są oznaką międzycząsteczkowych przemian, zachodzą one tylko pomiędzy pseudokwasami i solami izomerycznych z nimi kwasów prawdziwych.

Hantzsch wyzyskał jeszcze jedną własność fizyczną roztworów ciał tautomerycznych do oznaczania konstytucyi, mianowicie zmienność przewodnictwa elektryczności z temperaturą. Prawdziwe kwasy, nieulegające zmianie pod względem konstytucyjnym, wykazują większe przewodnictwo ze wzrostem temperatury, przyczem powiększenie to nie tyle jest spowodowane przez zwiększoną elektrolityczną dyssocyacyę, ile przez spotęgowaną ruchliwość jonów. Stała dyssocyacyi w tych przypadkach jest zależną w nieznacznym tylko stopniu od temperatury, szczególniej dla kwasów tłuszczowych; dla kwasów aromatycznych zmienia się zaledwie o 10%.

Zupełnie inne zachowanie się wykazują te ciała, które mają charakter pseudokwasów. Przewodnictwo ich elektryczności, a zatem i stała elektrolitycznej dyssocyacyi, powiększa się nadzwyczajnie ze wzrostem temperatury. Wzrost ten wynosi 100% a niekiedy i więcej. Hantzsch

skutkiem tego wnioskuje: Jeżeli ciało badane ma taką własność, że stała jego dyssocyacyi wzrasta bardzo znacznie z wzrostem temperatury, to ciało dane jest pseudokwasem.

Oprócz tych metod fizycznych Hantzsch proponuje jeszcze pewne metody chemiczne do badania pseudokwasów, aczkolwiek przyznaje, że metody te, podobnie jak opisane już powyżej, absolutnie pewnej odpowiedzi dać nie mogą, a w każdym razie co do doniosłości ustępują znacznie przed metodami fizycznemi.

Doświadczenia zebrane dawniej, jak również badania Hantzscha nad pseudokwasami, uwidaczniają w sposób wybitny, jak wielki wpływ ma rozpuszczalnik, względnie jonizujący odczynnik, na budowę badanego ciała. Badacz ten dobierał więc takich odczynników, które reagować mogą w nizkich temperaturach, a przedewszystkiem o ile możności w nieobecności rozpuszczalnika, albo też z pomocą rozpuszczalnika o bardzo małej sile dyssocyującej. Do takich należą przedewszystkiem chlorki fosforu i chlorek acetylu, które nie reagują wcale z ciałami prawdziwemi nitrowemi, a więc ciałami pozbawionemi grup hydroksylowych, natomiast z łatwością z ciałami izonitrowemi. Wytworzone w tym przypadku chlorki izo-nitrowe nie dają się wprawdzie wyosobnić, pomimo to podwyższenie temperatury i wydzielenie chlorowodoru wskazuje z pewnością na reakcyę hydroksylową:

$$R.OH + PCl_5 = R - Cl + HCl + POCl_3.$$

Zgodnie z tem, dwunitroetan, który i w wodnych roztworach zachowuje prawdziwy układ nitrowy, nitrometan i nitroform, które w wodnych roztworach przekształcają się w związki izo-nitrowe, nie reagują, rozpuszczone w bezwodnych rozpuszczalnikach, z chlorkiem fosforu.

Oprócz tej reakcyi, stosuje Hantzsch, jeszcze inną, t. zw. reakcyę amoniakową [1]). Stwierdził on, że wszystkie

[1]) Ber. 32, 3075 (1899). 35, 226, 2724 (1902).

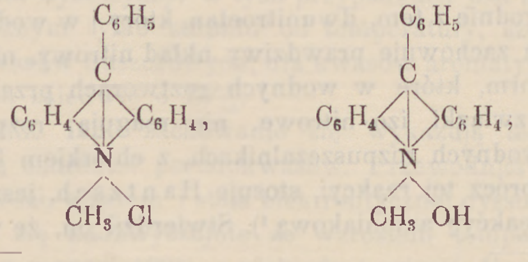
prawdziwe kwasy, chociażby najsłabsze, reagują jako takie, albo w rozpuszczalnikach bezwodnych, z amoniakiem, wytwarzając sole amonowe, ogólnego typu:

$$R - OH + NH_3 = R - ONH_4.$$

Ciała zaś, jak pseudokwasy, nie zawierające w pewnych warunkach grup hydroksylowych, z amoniakiem reagować nie mogą. Dlatego Hantzsch twierdzi: jeżeli ciało wodorowe nie reaguje bezpośrednio, albo w rozczynie bezwodnym z amoniakiem, natomiast wchodzi w reakcyę z nim pośrednio, z współudziałem wody, to ciało badane jest pseudokwasem.

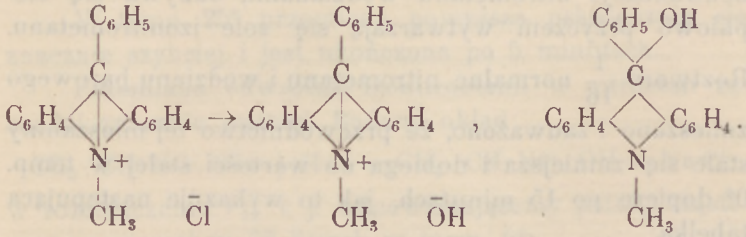
Podobnie, jak pseudokwasy, tak istnieją także pseudozasady, t. j. ciała, które jako takie nie posiadają własności zasad, a więc są nieprzewodnikami elektryczności, a pomimo to łączą się z kwasami, wytwarzając przytem sole o konstytucyi zasadniczo odmiennej.

Owe pseudozasady nie zawierają więc zasadowego hydroksylu, któryby mógł występować jako jon samodzielny, natomiast zawierają grupę hydroksylową, najczęściej alkoholową. Na związki tego rodzaju wskazał również po raz pierwszy Hantzsch[1]). Istotę pseudozasad ilustruje bardzo dobrze przykład następujący. Chlorek fenilometyloakridonu przemienia się pod wpływem ługów w ciało, w którem, sądząc ze składu elementarnego, chlor został podstawiony przez grupę hydroksylową. Ciała te formułowano w zupełnie analogiczny sposób, jak następuje:



[1]) Ber. 32, 595, 3109. 33, 278, 400, 752. 3685 (1900).

t. j., że ciało, powstające z chlorku, uważano za zasadę, zbliżoną do zasad amonowych wogóle, zbudowaną na podobieństwo wodzianu amonu i t. p., aczkolwiek jest ono nierozpuszczalne w wodzie i zupełnie obojętne. Hantzsch wykazał jednak, że produkt ów zasadą bynajmniej nie jest, a wytwarza się w przemianie, odbywającej się nader szybko, z ciała, które nie jest obojętnem, a przeciwnie rzeczywiście posiada charakter zasady, rozpuszczalne w wodzie i przewodzące elektryczność równie dobrze, jak wodzian potasowy. Ostateczny jednak wytwór tej przemiany, nie mający własności zasad, wytwarza się z pierwotnego produktu działania wodzianów na chlorek w ten sposób, że jon hydroksylowy przejściowo utworzonej zasady, przyczepia się do węgla, wytwarzając karbinol:



zdyssocyowany chlorek — zdyssocyowana zasada — ciało obojętne

Ciała zachowujące się podobnie nazywa Hantzsch pseudozasadami. Aczkolwiek nie mają one charakteru zasad, łączą się z kwasami, wytwarzając prawdziwe, dyssocyujące się sole, które pod wpływem alkalij dają nietrwałe zasady, odtwarzające pseudozasady. Neutralizacya pseudozasad nie odbywa się momentalnie, a wymaga pewnego, dłuższego lub krótszego, czasu.

Na cechę wspólną wszystkim tym zjawiskom należy zwrócić szczególną uwagę. Powiedzieliśmy, że przemiany badane przez Hantzscha odnoszą się do ciał, które są rozpuszczalne w wodzie, i że większość metod stosowanych opiera się na fakcie, iż kwasy, sole i zasady są

przewodnikami elektryczności, podczas gdy pseudokwasy i pseudozasady prądu nie przewodzą. Izomerye, jakie tutaj zachodzą, mają więc źródło w tem, że ciało niemogące wytwarzać jonów pod wpływem pewnych warunków, przeobraża się w taki nowy związek, który może ulegać rozkładowi na jony i dlatego Hantzsch określa omawiane zjawisko ogólnie izomeryą jonizacyi.

W celu gruntownego oświetlenia metod Hantzscha podamy wreszcie kilka konkretnych przykładów z rozległych prac tego badacza.

Nitrometan rozpuszcza się w wodzie dając roztwór obojętny. Kwasem więc w każdym razie nie jest. Przewodnictwo elektryczności jego roztworów jest tak znikomo małe, że nie może być brane w rachubę. Proces neutralizacyi nitrometanu wodzianami. odbywa się stopniowo przyczem wytwarzają się sole izonitrometanu. Roztwory $\frac{1}{16}$ normalne nitrometanu i wodzianu barowego zmieszano i zauważono, że przewodnictwo tej mieszaniny stale się zmniejsza i dobiega do wartości stałej w temp. 0° dopiero po 15 minutach, jak to wykazuje następująca tabelka:

t w minutach	1	2	3	4	6	8	15	20
przew. cząst.	54·1	50·9	48·9	47·8	46·5	46·1	45·7	45·7

Odwrotna przemiana, rozkład izonitrometanowych soli przez kwas solny, jest również funkcyą czasu, aczkolwiek przemiana odbywa się stosunkowo szybko nawet w temperaturze 0°; mieszanina roztworów:

$$^1/_{32}\,\mathrm{n}\,CH_2{:}NO.O\mathit{ba} \text{ i } \frac{1}{16}\,\mathrm{n}.\,HCl$$

dała wartości następujące:

t w minutach	1	2	3	4	5	10	15	20
przew. cząst.	66·2	63·3	62·3	61·5	61·5	61·3	60·8	60·8

wartość ostatecznie otrzymana wykazuje, że w roztworze tym przewodnikiem jest jedynie chlorek barowy. Prze-

wodnictwo mierzono ponownie w temp. 25° i otrzymano dla przewodnictwa cząsteczkowego wartość 111·6, podczas gdy dla chlorku barowego w tym samym stężeniu, otrzymano wartość 111·8.

Jeszcze wyraźniej występuje zjawisko powolnego zobojętniania nitroetanu:

$C_2H_5.NO_2 + NaOH \rightarrow C_2H_4.N.O.ONa + H_2O$ w temp. 0°.

t czas w min.	przew. cząst.	*t* czas w min.	przew. cząst.
1	81·9 — 72·3	8	47·9
2	69·2 — 63·1	10	46·5
3	61·6 — 58·5	20	42·8
4	57·3 — 54·8	30	42·2
5	52·1	40	41·7
6	50·1	50	41·5

W temp. 25° przemiana powyższa uskutecznia się znacznie szybciej i jest ukończona po 5 minutach.

Przemiana odwrotna izonitroetanu w nitroetan zachodzi znacznie wolniej. Badano układ:

$CH_3.CH{:}NO.O\mathit{ba} + HCl = CH_3.CH{:}NO.OH = NaCl$

w rozcieńczeniu V_{72} t. j. odpowiadającemy jednej cząsteczce gramowej w 72 litrach w temp. 0°:

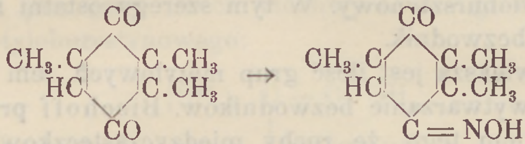
t w minutach	μ	*t* w godzinach	μ
1	72·1	1	67·1
2	71·5	3½	65·5
5	70·1	5½	64·2
15	69·0	48	60·2
30	68·4	—	stała

Zupełnie analogiczne stosunki zauważono przy badaniu t. zw. hydroksyazozwiązków, o czem będzie obszerniej mowa w rozdziale o dwuazo- i azo-związkach.

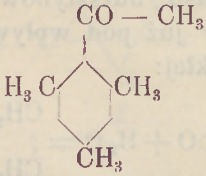
Niemniej decydujące wyniki daje inna, wyżej omawiana, metoda Hantzscha[1]), oparta na twierdzeniu, że jeżeli związek wodorowy, sam przez się nie posiadający

[1]) l. c.

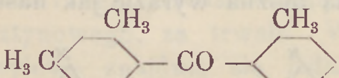
Gdy obie grupy karbonilowe sąsiadują z obu stron z atomami chloru, reakcya z hydroksylaminem wogóle nie zachodzi. Czworochloro-benzochinon oksimu nie daje. Bierność grup karbonilowych w tych przypadkach nie można zresztą tłumaczyć szczególniejszym jakimś wpływem odjemnego charakteru atomu chloru, gdyż stwierdzono, że podobnie jak chlor, oddziaływają grupy alkilowe. Pseudokumochinon np. daje tylko jednooksim:



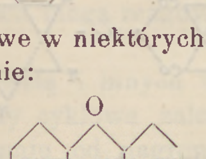
Podobne spostrzeżenia zrobiono także, przy badaniu ketonów, w których grupa CO nie wchodzi w skład układów cykłowych. Acetomezytylen np.:



nie daje oksimu[1]), podobnie biernie zachowuje się ksylilo-o-toliloketon:



albo grupy karbonilowe w niektórych układach cyklowych, np. w t. zw. ksantonie:

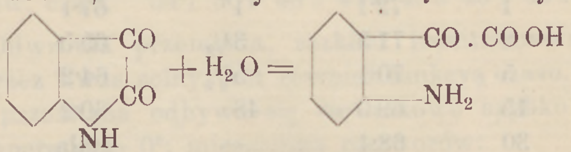


---

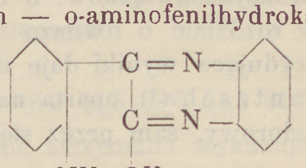
[1]) Powstaje natomiast w wyższych temperaturach produkt, będący rezultatem »przekształcenia Beckmanna«.

charakteru kwasowego, albo odznaczający się nim tylko w nieznacznym stopniu, daje sól, ulegającą tylko w nieznacznym stopniu hydrolizie, to jest on pseudokwasem. Oznaczanie stopnia hydrolizy badanych soli wykonywa się według metody podanej w części pierwszej (por. str. 170 i dalsze).

Nie ulega kwestyi, że metody Hantzscha przyczyniły się i przyczynią jeszcze do wyświetlenia tajemniczych i zawiłych przypadków izomeryi, względnie tautomeryi, nie można jednak przemilczeć i tego faktu, że mogą one być uważane tylko za dopełnienie innych, zarówno chemicznych jak fizycznych, gdyż same bezwzględnie odpowiedzi dać nie mogą. Brzmienie niektórych założeń, stanowiących podstawę stosowanych metod także nie jest zawsze bez zarzutu. Zwiększanie się np. przewodnictwa elektryczności w stopniu większym niż to przewidzieć się daje na zasadzie wzmożonej ruchliwości jonów, nie zawsze musi być znamieniem pseudokwasu, mogą bowiem zachodzić w podniesionych temperaturach w wodnych roztworach hydratyzacye, powodujące wytwarzanie się ciał o odmiennym składzie chemicznym, niż ciała początkowe, wykazujące charakter kwasowy. Przykładem takim jest np. izatyna, której wodny zimny roztwór przewodzi elektryczność bardzo mało, lecz który w temp. wyższych przewodzi ją bardzo dobrze, skutkiem wytwarzania się kw. izatynowego:



Że przemiana taka w istocie zachodzi o tem przekonywa fakt, że wrzące roztwory wodne izatyny dają z o-fenilenodwuaminem — o-aminofenilhydroksychinoksalin:



i że z łatwością hydrolizują wodne roztwory cukru trzcinowego.

Podobne zarzuty podniósł także Zawidzki[1]) w niezmiernie interesującej swej pracy nad kwasem kakodylowym. Z prac tego badacza wynika bez żadnej wątpliwości, że ciało to należy do gromady związków amfoterowych t. j. takich, które zachowują się niekiedy na podobieństwo kwasu, niekiedy — zasady. Przyczyna tego tkwi w zdolności występowania takich ciał w trzech izomerycznych odmianach, w myśl schematu:

$$\overset{+}{R} + \overset{-}{OH} \leftrightarrows R.OH \rightleftarrows R\overset{-}{O} + \overset{+}{H}.$$

Mamy tu więc do czynienia ze zjawiskiem, któreby możnaby nazwać tautomeryą jonizacyi, w przeciwstawieniu do izomeryi jonizacyi, o której mówiliśmy poprzednio, a której typowym przedstawicielem jest przemiana nitrozwiązków tłuszczowych w izonitrozwiązki:

$$R.CH_2.NO_2 \rightleftarrows R.CH:NO.OH \rightleftarrows R.CH:NO.\overset{-}{O} + \overset{+}{H}.$$

Zjawiska te różnią się, jak z powyższych schematów widzimy, bardzo znacznie. Roztwory ciał amfoterowych zawierają jony wodorowe i jednocześnie jony hydroksylowe, podobnie jak woda, podczas gdy roztwory pseudokwasów i pseudozasad zawierają tylko albo jony wodorowe albo jony hydroksylowe (obok jonów złożonych).

Okoliczność ta pozwala rozróżniać pomiędzy oboma zjawiskami.

Badanie kwasu kakodylowego $(CH_3)_2AsO.OH$ przekonało, że wodne roztwory tego ciała zawierają niewątpliwie jony hydroksylowe. Jedna z metod, którą się Zawidzki posługiwał polegała na badaniu zmiany, jakiej podlegała prędkość cofania się tak zwanej birotacyi

---

[1]) Ber. 36, 3325 (1903).

glukozy pod wpływem roztworów kwasu kakodylowego. Studya H. Treya[1]) przekonały, że jony wodorowe (kwasy) zastosowane w mniejszych koncentracyach zmniejszają prędkość cofania się birotacyi, podczas gdy jony hydroksylowe przyspieszają tę przemianę. Zawidzki znalazł, że roztwory kwasu kakodylowego wpływają na prędkość cofania się birotacyi w taki sam sposób jak zasady t. j. że niewątpliwie zawierają grupy hydroksylowe. Z drugiej strony kwas kakodylowy ma także własności kwasowe (aczkolwiek słabo uwydatnione), jak już sama nazwa wskazuje, albowiem daje się miareczkować ściśle zapomocą wodzianu barowego.

Rezultaty tych badań są przedewszystkiem dlatego tak doniosłe, bo wynika z nich, że niektóre własności uważane przez Hantzscha za szczególnie charakterystyczne dla pseudokwasów, odnajdujemy także w ciałach amfoterowych. Kwas kakodylowy, związek amfoterowy, będący, sądząc z przewodnictwa wodnych roztworów, kwasem bardzo słabym, daje sole, które pomimo to, jak znalazł Zawidzki, podlegają tylko w nieznacznym stopniu hydrolizie. Jeżeli więc metoda badania Hantzscha ma mieć wartość bezwzględną w odniesieniu do t. zw. pseudokwasów, to musi być uzupełnioną badaniem, czy roztwory tego ciała są wolne od jonów hydroksylowych.

Reasumując wszystko cośmy powiedzieli o tautomeryi dochodzimy do wniosku, że tautomerya w znaczeniu hipotezy Laara nie istnieje, że zjawiska, nazwą tą oznaczone, dają się sprowadzić do izomeryi zwykłej; zauważono je w niektórych szeregach ciał, zawierających pewne charakterystyczne grupy atomowe, nader zmienne, które z łatwością, pod wpływem różnych czynników, czy to chemicznych

[1]) Z. f. phys. Chemie 18, 193 (1895); 22, 424 (1897).

czy fizycznych, ulegają przekształceniu, dając powód do powstawania ciał, o konstytucyi odmiennej od poprzednich [1]).

Teorya izomeryi kwasu maleinowego i fumarowego i jej konsekwencye.

Podobną rolę, jaką odegrało odkrycie indentyczności budowy dwu kwasów α-mlecznych w historyi rozwoju pierwszych poglądów stereochemicznych w zakresie związków optycznie czynnych, odegrały dwa kwasy, wspomniane w nagłówku niniejszego rozdziału, w dziedzinie ciał nieobdarzonych węglem asymetrycznym. Badania im poświęcone wykazały niedostateczność t. zw. teoryi struktury i zmusiły do przestrzeniowego przedstawiania budowy cząsteczek.

Kw. jabłkowy poddany suchej destylacyi traci cząsteczkę wody i przemienia się w dwa ciała: kwas fumarowy i bezwodnik kwasu maleinowego, który z łatwością może być przemieniony w odpowiedni wodzian. Oba kwasy mają ten sam skład chemiczny $C_4H_4O_4$, oba są dwuzasadowe, zawierają więc dwie grupy karboksylowe, lecz własności ich fizyczne i chemiczne różnią się bardzo znacznie. Kw. fumarowy nie topnieje przy ogrzewaniu lecz ulatnia się bezpośrednio ogrzany ponad 200° C; kw. maleinowy topi się w temp. 130°, wre w temp. 160°, ulegając jednocześnie rozkładowi na bezwodnik maleinowy i wodę. Podczas gdy kwas maleinowy rozpuszcza się w wodzie łatwo, kwas fumarowy trudno; odwrotnie się ma rzecz z solami barowemi. Kw. fumarowy krystalizuje się w igłach układu asymetrycznego, kwas maleinowy w pryzmatach rombowych. Pomimo tych znacznych różnic w chemicz-

---

[1]) O poglądach Brühla na rolę rozpuszczalnika przy przemianie form tautomerycznych informuje praca w Z. f. phys. Ch. 30, 1, (1899).

nem i fizycznem zachowaniu się, kwasy te nader łatwo przemieniają się jeden w drugi. Kwas fumarowy przez dłuższy czas ogrzewany w temperaturach wyższych, ostatecznie przemienia się w bezwodnik maleinowy i wodę. Odwrotna przemiana zachodzi, gdy kwas maleinowy ogrzewać będziemy w naczyniu zamkniętym nieco ponad punkt topliwości — w rezultacie otrzymuje się kwas fumarowy.

Podobna przemiana uskutecznia się pod wpływem kwasów chlorowcowodorowych, lecz znacznie szybciej, a ester kwasu maleinowego przemienia się w ester fumarowy pod wpływem ogrzewania z odrobiną jodu.

W jakim stosunku stoją te dwa kwasy do siebie? Najstarsze próby tłumaczenia tej dziwnej izomeryi sprowadzały ją do polimeryi. Liebig[1]) porównywał je z kw. cyanowym i cyanurowym, a Erlenmeyer[2]) widząc w kwasach oksyaldehydy, w polimeryzacyi kwasów nie widział nic rażącego, skoro aldehydy same znane są z szczególnej łatwości polimeryzowania się. Atoli posługiwanie się w tym razie polimeryą nie ma, jak udowodnił Anschütz, podstawy. Kekulé i Anschütz[3]) udowodnili, że kwas fumarowy przy utlenieniu przemienia się w kwas gronowy (mieszaninę kw. prawo- i lewoskrętnego winnego), kwas zaś maleinowy — w kwas antiwinny (mezowinny). Pierwszy kwas uważano wtedy jeszcze za dwucząsteczkowy związek, skutkiem czego wynik powyższy utlenienia zdawał się przemawiać za polimeryą naszych kwasów; gdy jednak przekonano się, że estry kwasu gronowego, podobnie jak ester kwasu fumarowego są na zasadzie wartości otrzymanej dla gęstości ich pary, związkami jednocząsteczkowymi[4]), próby tłumaczenia izomeryi kw. fumarowego i maleinowego polimeryą musiały upaść na zawsze.

---

[1]) Ann. **26**, 168 (1838).

[2]) Ber. **3**, 342 (1870). **19**, 1937 (1886).

[3]) Ber. **13**, 2150 (1880).

[4]) Ann. **239**, 161 (1887).

Rezultat ten poparty został znakomicie przez badania Fittiga[1]), który wykazał, że zarówno kwas fumarowy jak i maleinowy przemieniają się pod wpływem wodoru in statu nascendi w kwas bursztynowy. W obu zawarty więc być musi szkielet, obecny także w kwasie bursztynowym

$$\begin{array}{c} \quad\;\; | \quad\; | \\ CO\,OH - C - C - CO\,OH \\ \quad\;\; | \quad\; | \end{array}$$

pozostaje tylko wyznaczyć miejsce dla dwu wodorów.

Fittig sądził, że sprawa ta da się rozstrzygnąć badaniem produktów wytworzonych pod wpływem bromu na kwas fumarowy i maleinowy, a przekonawszy się, że powstają tutaj dwa różne dwubromobursztynowe kwasy, których budowa może tylko być:

$$\begin{array}{l} CHBr - CO\,OH \\ | \\ CHBr - CO\,OH \end{array} \quad i \quad \begin{array}{l} CH_2 - CO\,OH \\ | \\ CBr_2 - CO\,OH \end{array}$$

zawnioskował, że kwas fumarowy, dający symetryczny dwubromobursztynowy kwas również jest zbudowany symetrycznie, podczas gdy kwas maleinowy, dający drugi dwubromokwas niesymetryczny, sam też musi być niesymetryczny i podał następujące dwa wzory:

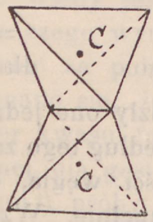
$$\begin{array}{l} CH - CO\,OH \\ \| \\ CH - CO\,OH \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} CH_2 - CO\,OH \\ \;\;| \\ =C - CO\,OH \end{array}$$

dla kw. fumarowego — dla kw. maleinowego

Nie wielkie znalazły one jednak uznanie. Wzór dla kwasu maleinowego według tego zawierać ma dwie wolne jednostki wartościowości węgla, okoliczność, dla której analogii nie znano zupełnie. Wzory te nie tłumaczyły zresztą różnego zachowania się chemicznego obu kwasów, ani też obopólnej ich przemiany. Nasuwało się więc przypuszczenie, że teorya struktury nie wystarcza do wytłumaczenia zjawiska izomeryi tych dwu ciał i niebawem,

[1]) Ann. 188, 98 (1877).

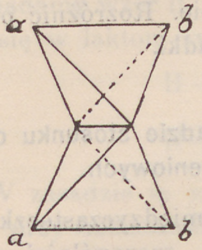
po wypowiedzeniu tych wątpliwości przez Meyera i Demutha, znaleziono rozwiązanie tej zagadki. Zawdzięczamy ją Wislicenusowi. W pracy[1]), która wprawdzie i dziś jeszcze znajduje energicznych oponentów, badacz ten doszedł do wniosku, że izomerya kwasu fumarowego i maleinowego jest natury przestrzeniowej i, opierając się na zasadniczych pojęciach o konfiguracyi atomu węgla, wysnuł wzory konfiguracyjne dla omawianych kwasów, które dały początek szybko się później rozwijającej stereochemii związków, niezawierających asymetrycznych atomów węgla. Wislicenus dopełnił pierwsze zasadnicze twierdzenie van't Hoffa, według którego związki, nasycone niezawierające węgli asymetrycznych, nie mogą występować w dwu różnych przestrzeniowych formach, z powodu swobodnej rotacyi układów wkoło linii, łączącej atomy węgla, jak wkoło osi (patrz rozdział o teoryi węgla asymetrycznego), nowem twierdzeniem, pobieżnie wprawdzie już przez van't Hoffa poruszanem, że w związkach nienasyconych, zawierających podwójne wiązania, swobodna owa rotacya jest wykluczoną, następstwem czego musi być istnienie geometrycznych izomeryj. Schemat przedstawiający dwa atomy węgla, związane z sobą zapomocą dwu jednostek powinowactwa jest następujący:

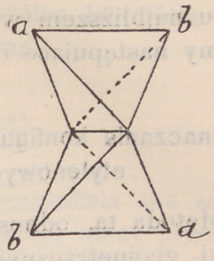


nie trudno więc zrozumieć, że związki ogólnego typu $Cab = Cab$ powinny występować w dwu formach, odpowiadających schematom:

---

[1]) Ueber die räumliche Anordnung der Atome. Sitzungsber. der sächsischen Akad. der Wissenschaften 1887.





które przyjęto oznaczać krócej jak następuje:

$$\begin{array}{c} a - C - b \\ \| \\ a - C - b \end{array} \quad \text{i} \quad \begin{array}{c} a - C - b \\ \| \\ b - C - a \end{array}$$

Kwasy fumarowy i maleinowy w tem oświetleniu posiadać muszą wzory konfiguracyjne:

$$\begin{array}{c} COOH - C - H \\ \| \\ COOH - C - H \end{array} \quad \text{względnie} \quad \begin{array}{c} COOH - C - H \\ \| \\ H - C - COOH \end{array}$$

Przekonano się później, że cały szereg ciał nienasyconych występuje w podobnych odmianach izomerycznych, że wspomnimy tutaj tylko dwa dwuchlorki tolanowe wzoru $C_6H_5 . CCl:CCl . C_6H_5$, ortodwunitrostilbeny:

$$C_6H_4 . NO_2 . CH:CH . C_6H_4 . NO_2,$$

kwasy krotonowy i izokrotonowy $CH_3 . CH:CH . COOH$, kwasy angelikowy i tiglinowy $CH_3 . CH:C . CH_3 . COOH$, kwasy oleinowy i elaidynowy $C_{15}H_{31} . CH:CH . COOH$, kw. erukowy i brasydynowy $C_8H_{17} . CH:CH . C_{11}H_{22} . COOH$, kw. cynamonowy i izocynamonowy $C_6H_5 . CH:CH . COOH$, kwasy kumarowe i wiele innych. Nie wystarczało jednak zadowolnić się ogólnikowem wskazaniem na przyczynę tych izomeryi, należało wyznaczyć dla poszczególnych ciał wzory konfiguracyje w sposób podobny, jak to uczyniono w zakresie izomeryj t. zw. strukturalnych. Zadanie to również zostało rozwiązane, przyczem założeniem przewodniem było, że atomy, ulegające jednocześnie wydzielaniu w reakcyach geometrycznych izomerów, znajdują się w po-

łożeniu najbliższem względem siebie. Rozróżnić przytem możemy następujące ogólne przypadki.

Oznaczanie konfiguracyi na zasadzie stosunku ciał etylenowych do pierścieniowych.

Metoda ta, odnosząca się do międzycząsteczkowych reakcyj geometrycznych izomerów, szczególniej zaś do wytwarzania bezwodników wewnętrznych dwukarbonowych kwasów, została po raz pierwszy zastosowaną przez van'tHoffa do oznaczenia konfiguracyi kwasów maleinowego i fumarowego. Ponieważ tylko pierwszy wytwarza bezwodnik, więc można przypuścić, że reagujące tutaj grupy karboksylowe zajmują położenie względem siebie najbliższe, z pomiędzy więc dwu możliwych konfiguracyj:

$$\begin{array}{l} H-C-CO \\ \;\;\|\qquad\quad >O \leftarrow \\ H-C-CO \end{array} \quad \begin{array}{c} H-C-COOH \\ \| \\ H-C-COOH \\ I \end{array} \quad i \quad \begin{array}{c} COOH-C-H \\ \| \\ H-C-COOH \\ II \end{array}$$

pierwsza przedstawiać musi kwas maleinowy, a druga kwas fumarowy. To samo rozumowanie prowadzi do nadania wzorów konfiguracyjnych homologom tych kwasów:

$$\begin{array}{c} HOCO-C-CH_3 \\ \| \\ HOCO-C-H \\ \text{kw. cytrakonowy} \end{array} , \quad \begin{array}{c} COOH-C-CH_3 \\ \| \\ H-C-COOH \\ \text{kw. mezakonowy} \end{array} .$$

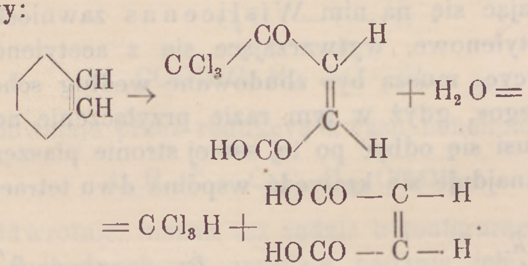
W oksykwasach nienasyconych ta sama reakcya prowadzi do laktonów, które wytwarzane będą oczywiście jedynie w tych odmianach geometrycznych, w których grupy COOH i OH ułożone są blizko siebie. Z pomiędzy dwu kwasów kumarowych:

$$\begin{array}{c} H-C-C_6H_4-OH \\ \| \\ HOOC-C-H \\ I \end{array} , \quad \begin{array}{c} H-C-C_6H_4-OH \\ \| \\ H-C-COOH \\ II \end{array}$$

temu nadamy wzór II, który z szczególną łatwością przeobraża się w lakton, zwany kumaryną:

$$\begin{array}{l} H - C - C_6H_4 \diagdown \\ \quad\;\; \| \qquad\qquad\;\; O. \\ H - C - CO \diagup \end{array}$$

W zasadzie ta sama myśl przewodnia ma zastosowanie przy oznaczeniu konfiguracyi na mocy przemiany ciał pierścieniowych w etylenowe, a racyonalność jej udowadnia się przez tę okoliczność, że pochodne benzolowe, przemieniając się w związki etylenowe, tworzą wyłącznie odmiany maleinowe ostatnich. Benzol np. przemienia się w pewnych warunkach w kw. trójchloroacetyloakrylowy, który rozkładając się daje kwas maleinowy, nie zaś fumarowy:



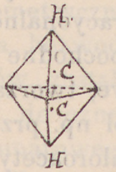
Podobnie też fenol utlenia się pod wpływem nadmanganianu potasowego na kw. szczawiowy i kw. antiwinny, który, jak zobaczymy, mógł powstać jedynie przez utlenienie kwasu maleinowego. Para-aminofenol daje pod wpływem chloru w alkalicznym roztworze kw. dwuchloromaleinowy, a rezorcyna kw. dwuchloroacetylotrójchlorokrotonowy:

$$\begin{array}{l} H - C - CCl_2 . CO . CCl_2H \\ \quad\;\;\; \| \\ Cl - C - COOH \end{array}$$

Wreszcie cały szereg furfuranowych, tiofenowych i pyrrolowych pochodnych daje również pochodne kwasu maleinowego (porównaj rozdział o budowie chemicznej barwika krwi i chlorofilu).

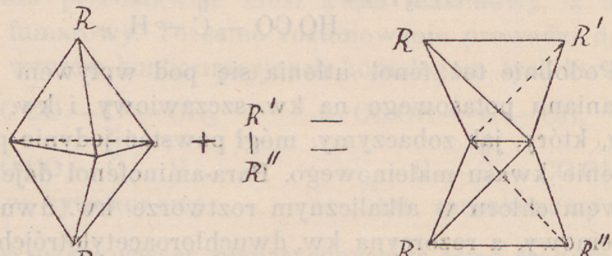
Oznaczanie konfiguracyi na zasadzie stosunków pomiędzy ciałami etylenowemi i acetylenowemi.

Według van't Hoffa konfiguracya acetylenu i jego pochodnych przedstawia się zamopocą następującego schematu:

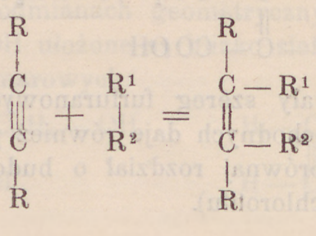


czyli $H-C\equiv C-H$ albo $X-C\equiv C-X$

Opierając się na nim Wislicenus zawnioskował, że ciała etylenowe, wytwarzające się z acetylenowych przez addycyę, muszą być zbudowane według schematu »maleinowego«, gdyż w tym razie przyłączenie nowych atomów musi się odbyć po tej samej stronie płaszczyzny, po której znajduje się krawędź wspólna dwu tetraedrów:



albo:



Przemiana więc kwasu fenilopropiolowego pod wpływem bromowodoru powinna dać pochodną kwasu izocynamonowego:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - C \\ \| \! | \\ C \\ | \\ CO\,OH \end{array} + \begin{array}{c} Br \\ | \\ H \end{array} = \begin{array}{r} C_6H_5 - C - Br \\ \| \quad\;\; \\ CO\,OH - C - H \end{array}$$

przypuszczenie rzeczywiście poparte przez eksperyment, gdyż wytworzony kwas bromocynamonowy daje przy redukcyi kwas izocynamonowy.

Z pomiędzy kwasów erukowego i brasydynowego, ostatni musi posiadać układ:

$$\begin{array}{r} C_8H_{17} - C - H \\ \| \quad\;\; \\ CO\,OH.C_{11}H_{22} - C - H \end{array}$$

gdyż powstaje przez redukcyę kwasu behenolowego:

$$C_8H_{17}C \equiv C.C_{11}H_{22}.CO\,OH.$$

Odwrotnie, można też sądzić o konfiguracyi etylenowych pochodnych na zasadzie badania ich przemiany w związki acetylenowe, gdyż przemiana:

$$ab\,C:C\,cd = ad + b\,C \vdots C\,c$$

odbędzie się łatwo i gładko, tylko wtedy gdy a i d znajdują się po tej samej stronie płaszczyzny, w której znajduje się krawędź wspólna dwu tetraedrów, wchodzących w skład schematu etylenowych ciał. Metodę tą zastosowano przy badaniu konfiguracyi β-chlorokrotonowych kwasów $CH_3.C.Cl:CH.CO\,OH$. Jeden z nich traci już w temperaturze 70° pod wpływem rozcieńczonego roztworu $K\,OH$ chlorowodór i przemienia się w kwas tetrolowy, podczas gdy przemiana drugiego w tym samym kierunku wymaga temperatur wyższych i nie jest ilościową. Pierwszemu zatem przypiszemy konfiguracyę:

$$\begin{array}{c} Cl - C - CH_3 \\ \| \\ H - C - CO\,OH \end{array} \quad \text{a drugiemu} \quad \begin{array}{c} Cl - C - CH_3 \\ \| \\ HO\,OC - C - H \end{array}$$

Podobnie oznaczyć można konfiguracyę chlorowcowych pochodnych propylenu, wytworzonych z produktów przyłączenia przez kwasy krotonowe chlorowcowodorów:

$$\begin{array}{l} CH_3 - \underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}} - CO\,O\,Na = Na\,X + CO_2 + CH_3\,CH : CH\,X \end{array}$$

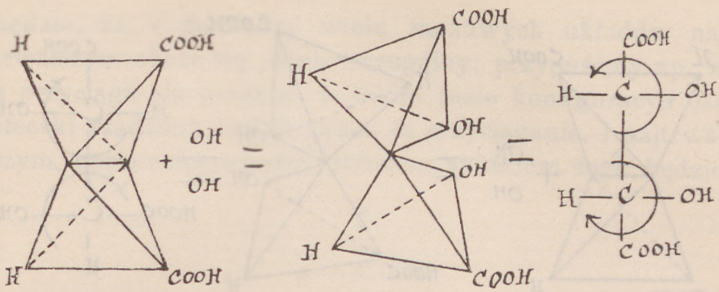
Jeden z otrzymanych np. chloropropylenów przemienia się bardzo łatwo w allilen, drugi zaś tylko trudno, pierwszemu zatem nadamy wzór:

$$\begin{array}{c} CH_3 - C - H \\ \| \\ H - C - Cl \end{array} \quad \text{a drugiemu} \quad \begin{array}{c} CH_3 - C - H \\ \| \\ Cl - C - H \end{array}$$

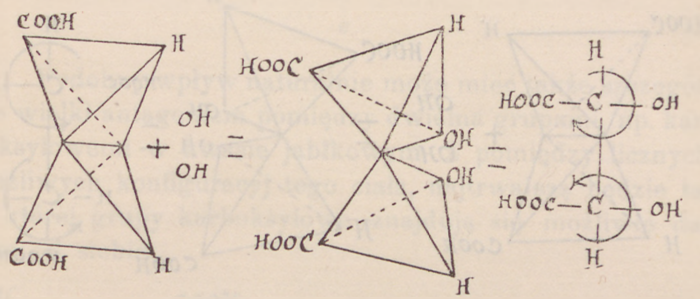
Niezwykle interesujące są metody oznaczania konfiguracyi ciał etylenowych na zasadzie stosunku ich do ciał nasyconych.

Jeżeli ciała ogólnej budowy $ab\,C : C\,ab$ przyłączają dwa atomy lub grupy ec, dając ciała $abe\,C - C\,abc$ to otrzymujemy ciała z dwoma węglami asymetrycznymi, szczegółowsze badanie których da nam pojęcie o konfiguracyi ciał etylenowych, z których one powstały. Kwas maleinowy, przemienia się pod wpływem środków utleniających (nadmanganianu potasowego) w kwas antiwinny, podczas gdy fumarowy daje w warunkach analogicznych kwas gronowy t. j. mieszaninę kwasu lewo- i prawoskrętnego winnego. Posługując się modelami łatwo będzie można zrozumieć, że taki rezultat jest wtedy tylko możliwy, jeżeli dwa kwasy nienasycone posiadają wyżej podane konfiguracye.

Zresztą i wzory projekcyjne do wytłumaczenia tego wyniku nadają się doskonale:



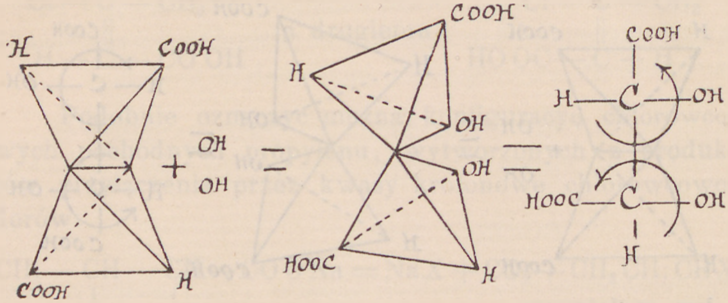
kw. maleinowy

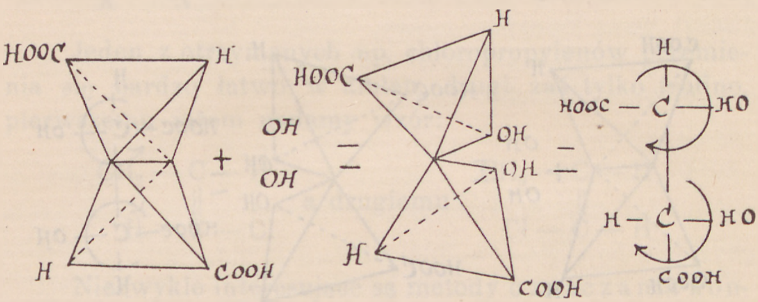


Widzimy, że bez względu na to czy przyłączenie dwu grup hydroksylowych następuje w miejscu pozornie najbliżej położonem względem obu grup karboksylowych, albo też najbliżej dwu atomów wodoru, otrzymamy kwas dwuhydroksybursztynowy, w którym dwa układy węgla asymetrycznego, w odniesieniu do działania na płaszczyzny polaryzowanego światła, kompensują się nawzajem, czyli, że otrzymamy kwas antiwinny. Inny otrzymamy wynik w przypadku kwasu fumarowego:

(patrz str. 450, wzór I-szy i II-gi).

utworzą się mianowiciedwa kwasy hydroksybursztynowe, w których podobnej wewnętrznej kompensacyi nie ma, stojące do siebie jak przedmiot do odbicia swego w zwierciadle, t. j. utworzy się kwas prawo- i lewoskrętny winny jednocześnie. Ponieważ szanse wytwarzania się obu są





najzupełniej jednakowe to wytworzą się w równych ilościach. Innemi słowy otrzymamy kwas gronowy.

Odwrotna reakcya, t. j. przemiana nasyconych ciał w etylenowe, również może służyć do oznaczenia konfiguracyi ostatnich, jeżeli zgodzimy się na dodatkową hipotezę, odnoszącą się do oddziaływania na siebie atomów lub rodników w związkach nasyconych. Wislicenus przypuszcza, że w związkach ogólnej budowy:

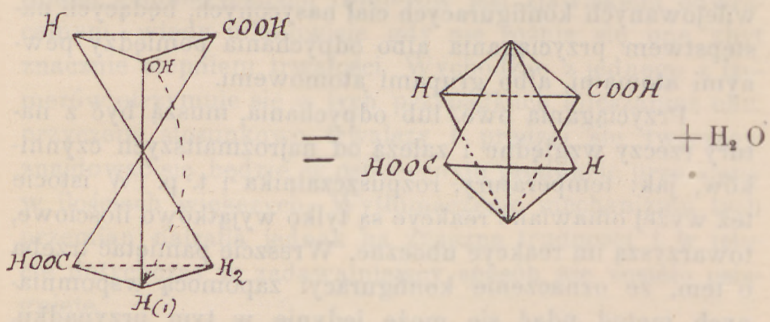
$$\begin{array}{c} b \\ | \\ a - \mathrm{C} - c \\ | \\ e - \mathrm{C} - d \\ | \\ f \end{array}$$

pomiędzy *a, b, c, d, e, f* muszą istnieć pewne siły przyciągające, względnie odpychające, czego następstwem

będzie, że z pomiędzy wielu możliwych układów najtrwalszym okaże się jeden szczególny; przypuśćmy np., że *a* przyciąga się przez *d,* w takim razie konfiguracya cząsteczki rządzoną będzie przez to przyciąganie, i najtrwalszym, uprzywilejowanym układem skutkiem tego będzie:

$$\begin{array}{c} b \\ | \\ a - \mathrm{C} - c \\ | \\ d - \mathrm{C} - f \\ | \\ e \end{array}$$

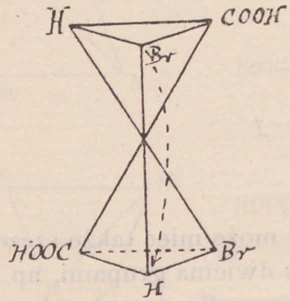
Podobny wpływ naturalnie może mieć także szczególnie wielki antagonizm pomiędzy dwiema grupami, np. karboksylowemi w kwasie jabłkowym. Z pomiędzy licznych możliwych konfiguracyj tego ciała, najtrwalszą będzie ta, w której grupy karboksylowe znajdują się możliwie daleko od siebie:



Jeżeli teraz z takiej cząsteczki, pod wpływem jakichkolwiek czynników, wydzieli się cząsteczka wody, przyczem powstaje związek etylenowy, to, ponieważ w reakcyi weźmie udział grupa hydroksylowa i jeden z wodorów, $H_{(1)}$ albo $H_{(2)}$, powstać musi ciało o konfiguracyi kwasu fumarowego, co też w rzeczywistości ma miejsce.

W niektórych zresztą przypadkach oznaczenie konfiguracyi ciała etylenowego określa się przez położenie

względne atomów reagujących. Aby np. mogło nastąpić odszczepienie bromowodoru z kwasu dwubromobursztynowego, konieczne jest możliwie blizkie położenie wodoru i bromu reagujących z sobą, z czego wypływa już bezpośrednio konfiguracya utworzonego ciała etylenowego:



$$= \begin{array}{c} \mathrm{H - C - COOH} \\ \| \\ \mathrm{HOCH - C - Br} \end{array}$$

Wspomniane metody oznaczania konfiguracyi geometrycznych izomerów nie są jednak zupełnie wolne od zarzutu, szczególniej, gdy opierają się na poglądach o uprzywilejowanych konfiguracych ciał nasyconych, będących następstwem przyciągania albo odpychania pomiędzy pewnymi atomami, albo grupami atomowemi.

Przyciągania owe, lub odpychania, muszą być z natury rzeczy względne i zależą od najrozmaitszych czynników, jak: temperatury, rozpuszczalnika i t. p. W istocie też wyżej omawiane reakcye są tylko wyjątkowo ilościowe, towarzyszą im reakcye uboczne. Wreszcie pamiętać trzeba o tem, że oznaczenie konfiguracyi zapomocą wspomnianych metod udać się może jedynie w tym przypadku, gdy istnieje pewność, że w reakcyach badanych nie zachodzi zmiana konstytucyi reagujących ciał, t. j. że międzycząsteczkowe reakcye są wykluczone. Atoli stwierdzono, że właśnie międzycząsteczkowe reakcye mają miejsce nader często w dziedzinie geometrycznych izomerów.

Zmiana konfiguracyi stereoizomerów. Wyżej wspomniane, łatwe przemienianie się izomerów geometrycznych

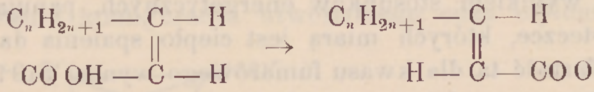
może być uważane za cechę ich charakterystyczną, wystarczającą niemal do odróżnienia ich od izomerów zwykłych. Przyczyna tego zjawiska tkwi w tem, że geometryczne izomery różnią się zawsze stopniem trwałości, będącym wynikiem stosunków energetycznych, panujących w cząsteczce, których miarą jest ciepło spalenia danych ciał. Wartość ta dla kwasu fumarowego wynosi 319·9 kal, a dla kwasu maleinowego 326·3 kal., proces więc przemiany ostatniego w pierwszy jest procesem egzotermicznym, mogącym się odbyć bezpośrednio.

Z pomiędzy czynników, powodujących zmianę konfiguracyi, w pierwszym rzędzie należy uwzględnić ciepło; pod wpływem ciepła układy mniej trwałe przemieniają się w trwalsze, np. kwas maleinowy, związek trwały tylko pod postacią swego bezwodnika wewnętrznego, przemienia się przy ostrożnym ogrzewaniu do 150° niemal ilościowo w kwas fumarowy, podobnie też kwas izocynamonowy przemienia się w kwas cynamonowy. Nierzadko przemiana geometrycznych izomerów jest zjawiskiem odwracalnym, wtedy mianowicie gdy nie różnią się one zbyt znacznie stopniem trwałości. Wychodząc z jednego z izomerów otrzymuje się w tych przypadkach mieszaninę obu, przyczem stosunkowo trwalszy i prędzej się tworzący, znajdować się będzie w ostatecznym produkcie przemiany w ilościach większych. Wytłumaczenie mechanizmu tych przemian natrafia jednak na znaczne trudności i w istocie dotychczas w zadawalniający sposób nie zostało osiągnięte.

Jeszcze więcej zagadkowo przedstawia się przemiana stereoizomerów pod wpływem ciał katalitycznych, t. j. takich, których udziału w przemianie, zapomocą zwykłych równań chemicznych, wytłumaczyć niepodobna.

Kwas maleinowy przemienia się pod wpływem bromu i kwasów mineralnych w kwas fumarowy; szybkość tej przemiany zależy od ilości dodanych katalizatorów i temperatury. Podobnej przemianie ulega też ester kwasu ma-

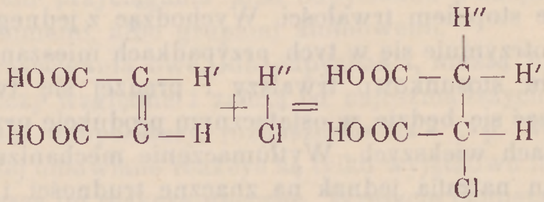
leinowego pod wpływem minimalnych ilości jodu. Kwasy: oleinowy, hypogeowy, erukowy, przemieniają się pod wpływem śladów kwasu azotowego w kwas elaidynowy, gaidynowy i brasydynowy:



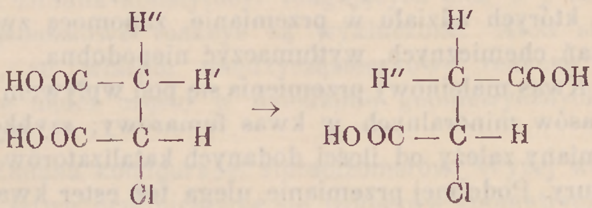
forma nietrwała — forma trwała

Przemiany tutaj opisane uważane były przez Wislicenusa za skutki wytwarzania, z ciałami działającymi katalitycznie, ciał przejściowych, o charakterze nasyconym, w których, dzięki swobodnej rotacyi atomów węgla, wytwarzały się konfiguracye najwięcej trwałe, z tych potem wydzielały się składniki katalizatora, i powstawały ciała etylenowe o konfiguracyi odmiennej.

Przemianę kwasu maleinowego w fumarowy badacz ten tłumaczył mianowicie w ten sposób, że chlorowodór reaguje naprzód z kwasem maleinowym dając kwas chlorobursztynowy:



w którym następuje zmiana konfiguracyi, dzieki wpływowi wzajemnemu grup karboksylowych, na konfiguracyę najwięcej uprzywilejowaną:



z której, w razie odszczepienia się znów cząsteczki chlorowodoru, powstać musi kwas fumarowy.

Poglądy te nie pozostały jednak bez krytyki. Przedewszystkiem nie udało się jeszcze wykazać istnienia podobnych produktów przejściowych, a powtóre przewidywane produkty przemiany mogą być otrzymane innemi drogami, lecz nie zdradzają owej gotowości tworzenia kwasu fumarowego. Istotna więc przyczyna zmiany konfiguracyi etylenowych ciał dotychczas nie jest znaną, poznanie jej uwarunkowane jest zapewne dokładniejszem poznaniem natury t. zw. wartościowości, od czego zależeć będzie zresztą cały szereg kwestyj chemicznych pierwszorzędnej wagi [1]).

Konfiguracya ciał pierścieniowych.

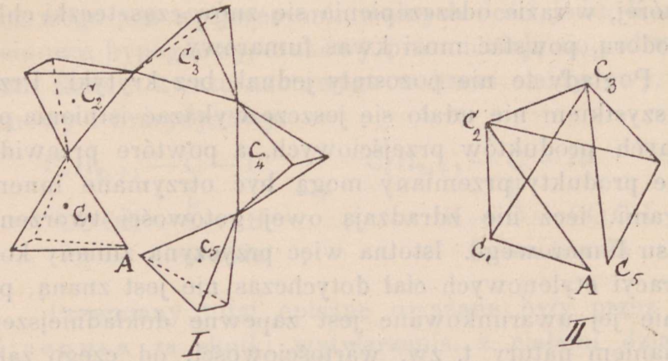
Stosując zasadniczą koncepcyę, dotyczącą konfiguracyi atomu węgla do związków pierścieniowych, przekonamy się, że możliwość istnienia geometrycznych izomerów w tym zakresie związków organicznych jest bardzo wielka. Nim przejdziemy do systematycznego omówienia konfiguracyj ciał pierścieniowych i ich pochodnych, zwrócimy uwagę na konfiguracye łańcuchów węglowych. Zapomocą modelów przekonamy się łatwo, że zwykłe wzory strukturalne, jak:

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

dają o tyle błędne pojęcie, że według nich możnaby przypuszczać, że np. oddalenie węgla 5-tego od pierwszego jest znacznie większe niż trzeciego. Wzór konfiguracyjny udowadnia, że w istocie są tutaj stosunki całkiem odmienne:

---

[1]) Skraup. M. 12, 107.



Konfiguracya taka nie jest oczywiście jedynie możliwa, ale bądź, jak bądź, przedstawia pewne fazy cząsteczki w trakcie międzycząsteczkowych ruchów danego ciała. W układzie takim, na zasadzie stosunków geometrycznych tetraedru, oddalenia AC_2, AC_3 i t. d. mają się do siebie jak:

$$1:1{\cdot}02:0{\cdot}67:0{\cdot}07$$

w podobnym stosunku będą stały oddalenia grup, przyczepionych do poszczególnych atomów węgla. Na zasadzie takiego rozumowania łatwo będzie przewidzieć bieg międzycząsteczkowych reakcyj ciał, zawierających kilka atomów węgla; ponieważ węgle C_1 i C_5 są według powyższego położone najbliżej siebie, więc grupy do nich przyczepione będą oddziaływać na siebie łatwiej aniżeli grupy węgli C_1 i C_2 i t. d. Przewidywania te zostały rzeczywiście sprawdzone w bardzo wielu przypadkach. Odszczepienie np. chlorowodoru z chlorohydrynów, prowadzące do tlenków alkilenowych:

$$C_nH_{2n}\left\langle\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right. = C_nH_{2n}O + HCl$$

odbywa się nader trudno gdy Cl i OH przyczepione są do 1 i 2, względnie 1 i 3 atomów węgla, a łatwo natomiast gdy są w związku z węglami 1, 4 albo 1, 5. Po-

dobne stosunki zauważono przy badaniu tworzenia się laktonów z oksykwasów. T. zw. α-oksykwasy. budowy:

$$\begin{array}{l} CO\,OH - CH - CH_2 \ldots - \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\; OH \end{array}$$

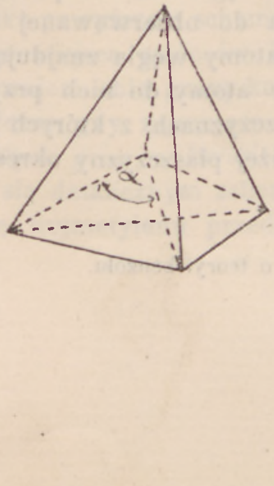
nigdy nie dają laktonów, β-oksykwasy:

$$\begin{array}{l} CO\,OH - CH_2 - CH - CH_2 \ldots - \\ \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad OH \end{array}$$

tylko rzadko, natomiast γ i δ oksykwasy wytwarzają je często spontanicznie (Ob. str. 75 i 76).:

$$\begin{array}{l} CO\,OH-CH_2-CH_2-CH-CH_2-\ldots \quad CH_2-CH_2-CH-CH_2-\ldots \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad = | \qquad\qquad\qquad | \qquad\qquad + H_2O \\ \qquad\qquad\qquad\quad\; OH \qquad\qquad\quad CO \text{———} O \end{array}$$

Z powiedzianego wypływa też bezpośrednio wniosek, dotyczący względnej łatwości wytwarzania się różnych pierścieniowych układów węglowych, a także ich trwałości. Opierając się na tetraedrycznej konfiguracyi atomu węgla, przyjmując, że jednostki wartościowości skierowane są ku kątom tetraedru, i odrzucając możliwość działania owych sił atrakcyjnych pod kątem, dojść musimy do wniosku, że przy dwukrotnem lub trójkrotnem wiązaniu dwu węgli, wartościowości wychodzą z pierwotnego swego położenia, układają się względem siebie równolegle, czego następstwem będzie większe lub mniejsze napięcie, od którego może być zależną trwałość wiązania, a więc i całego związku. Kąt wytworzony przez jednostki wartościowości w metanie α wynosi około 109°:



a akceptując przypuszczenie, (o prawdopodobieństwie którego przekonamy się później), że w układach pierścieniowych wszystkie atomy węgla (punkty ciężkości tetraedrów) leżą w tej samej płaszczyźnie, rachunek pouczy, że kąt ten w trójmetylenie wynosi $+60^{0}$, w czterometylenie $+90^{0}$, w pięciometylenie $+106^{0}$, w sześciometylenie $+120^{0}$, wreszcie w dwumetylenie 0^{0}. Największa więc zmiana położenia dwu wartościowości przypada na dwumetylen, następnie mamy z kolei trójmetylen (odchylenie $= 49^{0}$), czworometylen (19^{0}), pięciometylen 3^{0}, sześciometylen 11^{0}.

Z pomiędzy tych ciał pierwsze musi się tworzyć najtrudniej a rozszczepiać się najłatwiej, ostatnie zaś i przedostatnie będą powstawać najłatwiej a czynnikom destrukcyjnym stawiać opór najskuteczniej. Fakty harmonizują z tymi wnioskami jak najlepiej. Acetylen ulega przemianie w ciało nasycone już pod wpływem jodu, trójmetylen jest trwalszy ale ulega jednak rozkładowi pod wpływem bromowodoru, podczas gdy pozostałe pierścienie wogóle nie łatwo ulegają rozerwaniu.

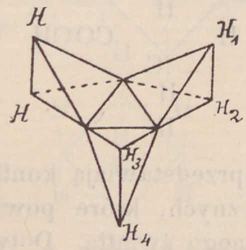
Co się tyczy wyżej wspomnianego założenia, że atomy węgla układów pierścieniowych znajdują się w jednej płaszczyźnie, to za nim przemawia przedewszystkiem to, że położeniu takiemu odpowiada optimum trwałości, względnie najmniejsze przesunięcie wiązań z położenia pierwotnego, a po drugie fakt, że z poglądem takim zgadzają się wyniki eksperymentu, które udowodniły, że stereoizomerya pochodnych węglowodorów pierścieniowych jest zupełnie analogiczna do obserwowanej w przypadku etylenu. Jeżeli więc atomy węgla znajdują się w jednej płaszczyźnie, to inne atomy do nich przyczepione ułożone będą w dwu płaszczyznach, z których jedna znajdzie się ponad, druga poniżej płaszczyzny określonej przez atomy węgla [1]).

---

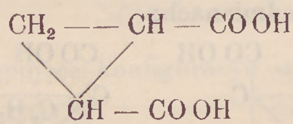
[1]) Ob. rozdział o teoryi benzolu.

Po tych ogólnych uwagach przejść możemy do omówienia stereoizomeryi poszczególnych węglowodorów pierścieniowych.

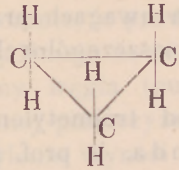
Rozpoczynając od trójmetylenu, węglowodoru odkrytego przez Freunda, b. prof. politechniki we Lwowie, przekonamy się, że już dwu-substytuowane pochodne występować mogą w trzech izomerach. Związki, które pochodzą od trójmetylenu, którego konfiguracyę przestawia schemat następujący:



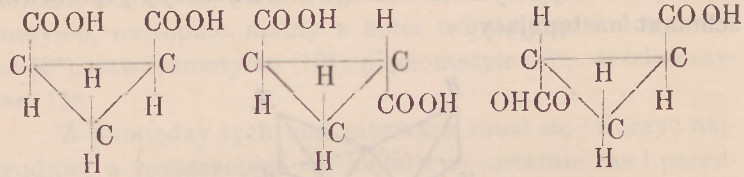
przez podstawienie dwu atomów wodoru H_1 i H_3. albo H_2 i H_3 przez grupy karboksylowe, mianowicie kwasy dwukarbonowe trójmetylenu, nie mogą być identyczne, aczkolwiek posiadają tę samą konstytucyę:



Słuszność tego twierdzenia zrozumieć można posługując się nawet tylko powyższem schematem. Grupy karboksylowe, zajmujące miejsca wodorów H_1 i H_3, przypominają położeniem swojem obie grupy karboksylowe kwasu maleinowego, podczas gdy zajmujące miejsca wodorów H_2 i H_3 — układ tych grup w kwasie fumarowym. Zamiast posługiwać się detalicznym schematem tetraedrycznym, konfiguracyę trójmetylenu przedstawić też można jak następuje:



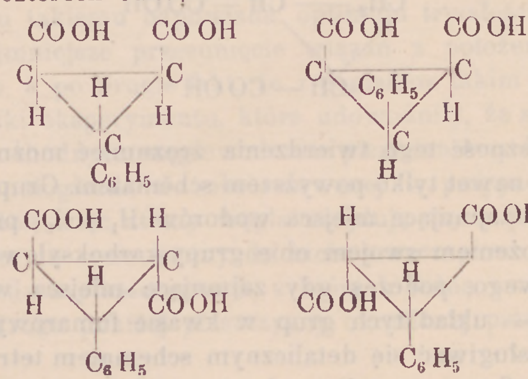
a w takim razie konfiguracye kwasów dwukarbonowych oddamy przez schematy:



I II III

Dwa ostatnie przedstawiają konfiguracye antimerów, t. j. ciał asymetrycznych, które powinny skręcać płaszczyznę polaryzowanego światła. Dotychczas otrzymano [1]) tylko dwa izomeryczne ciała powyższej budowy, można się więc spodziewać, że jedno z nich ulegnie rozkładowi na dwie odmiany, skręcające płaszczyznę polaryzowanego światła w strony przeciwne.

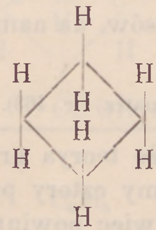
Kwas fenilotrójmetylenodwukarbonowy powinien istnieć w czterech odmianach:



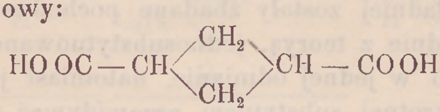
[1]) Ber. 23, 702 (1890).

z pomiędzy których dwie są antimerami. Otrzymano[1]) dotychczas trzy izomery, z których jeden powinien ulegać rozkładowi na optycznie czynne modyfikacye.

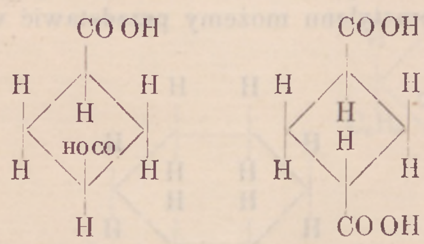
Pochodne czworometylenu również powinny występować pod postacią izomerów przestrzeniowych. Badania eksperymentalne na tem polu nie są daleko posunięte, lecz poznano fakty, które przemawiają za tem, że żądania teoryj stereochemicznych mogą uledz potwierdzeniu. Schemat przestrzeniowy czworometylenu, węglowodoru, którego dotychczas w stanie wolnym nie otrzymano, można przedstawić jak następuje:



Pochodne dwusubstytuowane tego ciała powinny występować w dwu odmianach i rzeczywiście poznano dwa kwasy budowy:



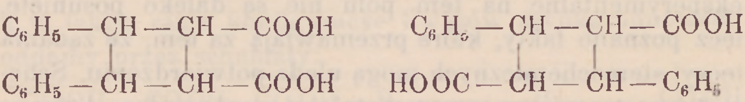
dla których następujące konfiguracye są możliwe:



W przypadku, gdy większa ilość wodorów czworometylenu ulegnie substytucyi, ilość możliwych izomerów

[1]) Ber. 25, 1148 (1892).

wzrasta. Za przykład czworosubstytuowanych pochodnych czworometylenu służyć mogą kwasy truksylowe, badane przez Liebermanna[1]) i jego uczniów. Poznano ich cztery, z których dwa z pewnością posiadają następującą konstytucyę:



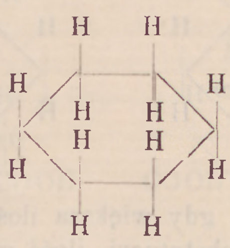
kw. β-truksylowy kw. α-truksylowy

Szczegółowa analiza konfiguracyj możliwych dla pierwszego z tych kwasów, da nam następujące schematy przestrzeniowe:

(patrz str. 463).

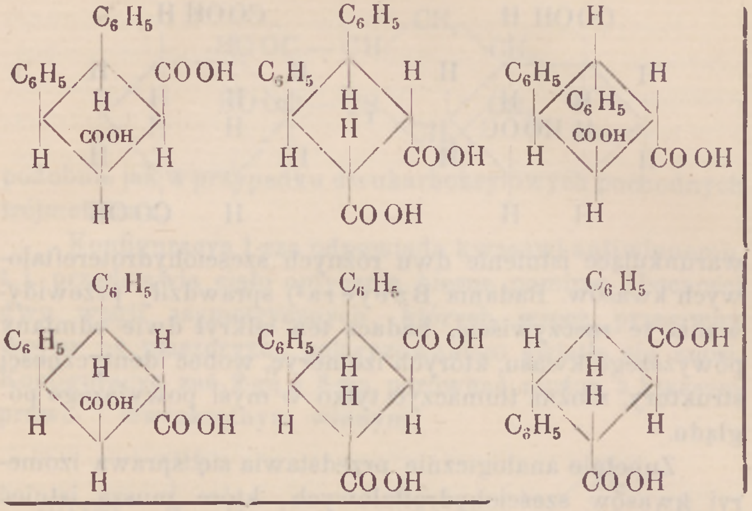
Widzimy zatem, że teorya przewiduje 10 izomerów, pomiędzy którymi mamy cztery pary antimerów, pozbawione symetryi, które więc powinny skręcać płaszczyznę polaryzowanego światła. Dotychczas znane kwasy truksylowe są wszystkie optycznie bierne.

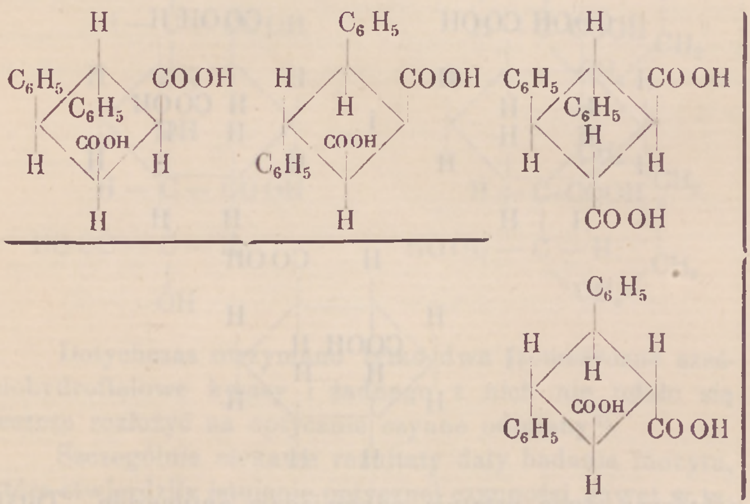
Najdokładniej zostały zbadane pochodne sześciometylenu. Zgodnie z teoryą, jednosubstytuowane pochodne istnieją tylko w jednej odmianie, natomiast już w przypadku dwukrotnej substytucyi przewidywać należy geometryczne izomery, które też w istocie wykryto. Konfiguracyę sześciometylenu możemy przedstawić w sposób następujący:



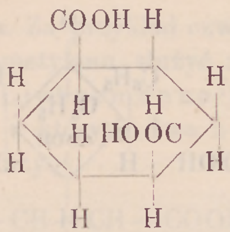
---

[1]) Ber. 23, 2516 (1890).

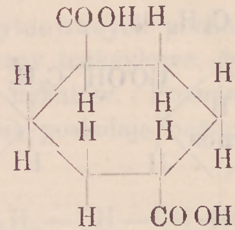




Dla kwasu p-dwukarbonowego sześciometylenu, czyli sześciohydrotereftalowego możliwe są, jak natychmiast widzimy, dwie różne konfiguracye:

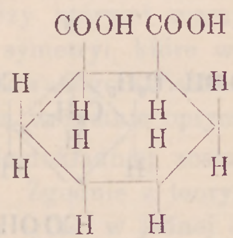


i

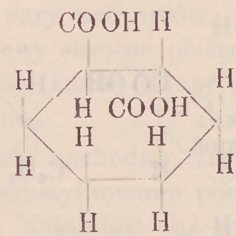


warunkujące istnienie dwu różnych sześciohydrotereftalowych kwasów. Badania Baeyera[1]) sprawdziły przewidywania te rzeczywiście, badacz ten odkrył dwie odmiany powyższego kwasu, których izomeryę, wobec identyczności struktury, można tłumaczyć tylko w myśl powyższego poglądu.

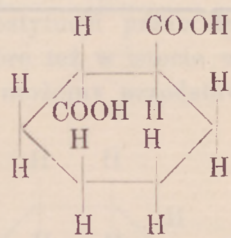
Zupełnie analogicznie przedstawia się sprawa izomeryi kwasów sześciohydroftalowych, które muszą istnieć w trzech konfiguracyach:



i



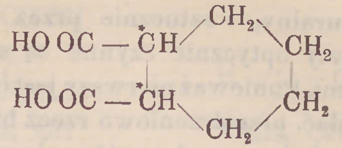
i



z których dwie ostatnie odpowiadają antimerom. Tutaj mamy przypadek izomeryi geometrycznej i jednocześnie cząsteczkową asymetryę, spowodowaną obecnością dwu węgli asymetrycznych:

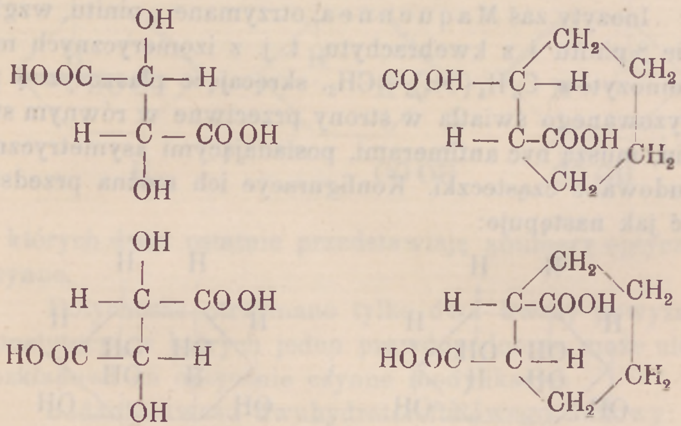
---

1) Ann. **245**, 103; **251**, 258; **258**, 1, 145; **266**, 169; **269**, 145.



podobnie jak w przypadku dwukarboksylowych pochodnych trójmetylenu.

Konfiguracya 1-sza odpowiada kwasowi antiwinnemu, t. j. przedstawia ciało optycznie bierne pomimo obecności dwu węgli asymetrycznych, których wręcz przeciwny wpływ na płaszczyznę polaryzowanego światła się znosi. Konfiguracye zaś 2-gą i 3-cią porównać można z kwasem prawo- i lewoskrętnym winnym:



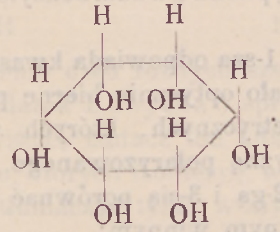
Dotychczas otrzymano tylko dwa izomeryczne sześciohydroftalowe kwasy i żadnego z nich nie udało się jeszcze rozłożyć na optycznie czynne odmiany[1]).

Szczególnie ciekawe rezultaty dały badania inozytu, które stwierdziły istnienie optycznej czynności nawet w takich ciałach, które nie zawierają asymetrycznego węgla. Czynność optyczna powoduje się w danym razie asymetryą całej cząsteczki.

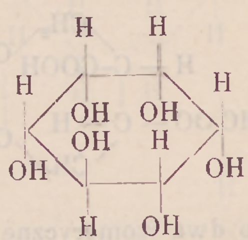
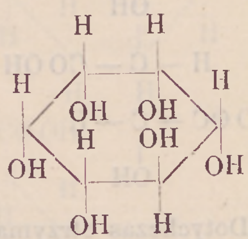
---

[1]) Ann. 245, 103; 251, 258 a zwłaszcza 258, 145.

Inozyt naturalny, i sztucznie przez Maquennea[1]) otrzymane inozyty optycznie czynne są sześciohydroksysześciometylenami. Ponieważ pierwszy jest optycznie bierny, więc musi posiadać, przestrzeniowo rzecz biorąc, konfiguracyę symetryczną, którą przedstawić możemy jak następuje:

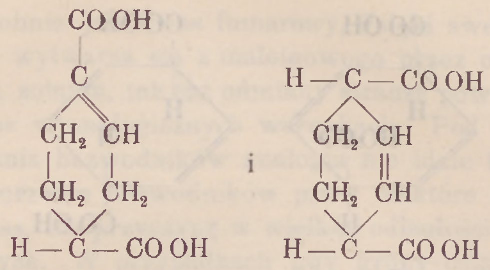


Inozyty zaś Maquennea, otrzymane z pinitu, względnie β-pinitu i z kwebrachytu, t. j. z izomerycznych metyloinozytów $C_6H_4(OH)_5OCH_3$, skręcające płaszczyznę polaryzowanego światła w strony przeciwne w równym stopniu, muszą być antimerami, posiadającymi asymetrycznie zbudowane cząsteczki. Konfiguracye ich można przedstawić jak następuje:

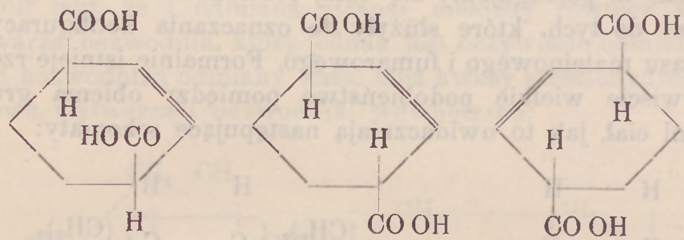
 i 

Przechodząc teraz do związków pierścieniowych uboższych w wodór przekonamy się, że i w tej gromadzie związków istnieją geometryczne izomery, zgodnie z przewidywaniami teoryi. Względnie najlepiej zbadane są czworohydrowane pochodne dwukarbonowych kwasów benzolu, opracowane przez Baeyera. Przyjmując następujące wzory konstytucyjne:

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. [6], 22, 264. C. r. 109, 812.



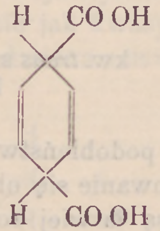
przekonamy się, że drugiemu odpowiadają trzy następujące konfiguracye:



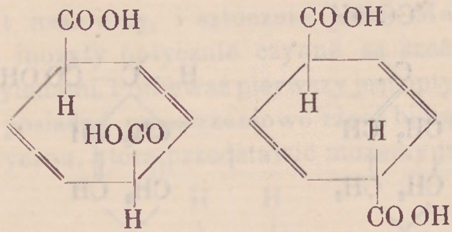
z których dwie ostatnie przedstawiają antimery optycznie czynne.

Dotychczas otrzymano tylko dwa kwasy powyższej konstytucyi, z których jeden prawdopodobnie może uledz rozkładowi na optycznie czynne modyfikacye.

Badanie kwasu dwuhydrotereftalowego budowy:

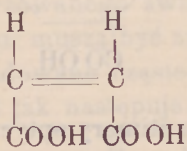


przekonało, że i ten związek występuje w dwu konfiguracyach:

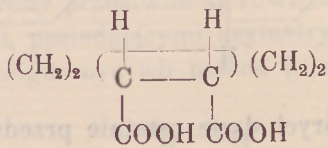


odkrytych przez Baeyera.

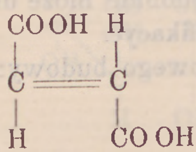
Co się tyczy oznaczenia konfiguracyi wyżej wspomnianych izomerów, spotykanych w układach pierścieniowych, to posługujemy się tutaj rozważaniami analogicznemi do tych, które służyły do oznaczania konfiguracyi kwasu maleinowego i fumarowego. Formalnie istnieje rzeczywiście wielkie podobieństwo pomiędzy obiema grupami ciał, jak to uwidaczniają następujące schematy:



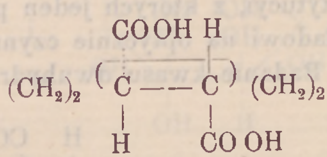
kw. maleinowy



kw. *cis* sześciometyleno-o-dwukarbonowy



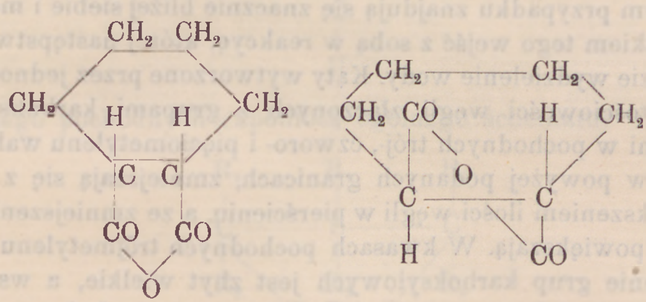
kw. fumarowy



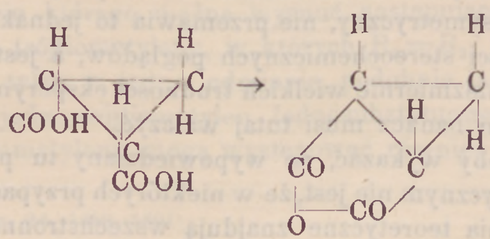
kw. *trans* sześciometyleno-o-dwukarbonowy

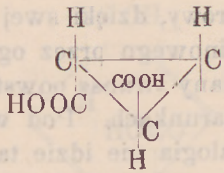
Z formalnem tem podobieństwem idzie w parze chemiczne i fizyczne zachowanie się obu grup. Związki o budowie »maleinowej« są łatwiej rozpuszczalne, topią się w temperaturach nizkich, są silniejszymi kwasami, podczas gdy »fumarowe» są rozpuszczalne trudniej, są kwasami słabszymi i topią się w temperaturach wyższych.

Podobnie jak kwas fumarowy, dzięki swej większej trwałości, wytwarza się z maleinowego przez ogrzewanie z kwasem solnym, tak też odmiany »trans« powstają z odmian »cis« w analogicznych warunkach. Pod względem wytwarzania bezwodników analogia nie idzie tak daleko, ale nietworzenie bezwodników przez niektóre kwasy odmiany »cis«, ma przyczynę w wielkiej odległości grup karboksylowych. W przypadkach gdy grupy ostatnie przyczepione są do węgli sąsiadujących z sobą, tworzenie się bezwodników w grupie cis-kwasów odbywa się podobnie łatwo jak u kwasu maleinowego. Na uwagę zasługuje atoli fakt, że i odmiana »trans« niekiedy również wytwarza bezwodnik, który jednak jest oczywiście odmienny od bezwodnika odmiany »cis«. Oba kwasy sześciohydroftalowe wytwarzają bezwodniki wewnętrzne:



Kwasy natomiast trójmetylenokarbonowe zachowują się zupełnie analogicznie jak kwasy maleinowy i fumarowy, mianowicie tylko odmiana »cis« wytwarza bezwodnik:



 nie daje bezwodnika.

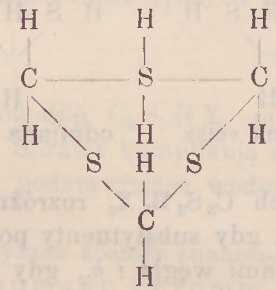
Odmienne to zachowanie się kwasów typu »trans« pochodnych trójmetylenu i sześciometylenu, można wytłumaczyć w zadawalniający sposób, wyciągając wszystkie konsekwencye teoryi tetraedrowej. Przypatrzywszy się bliżej modelowi kwasu fumarowego przekonamy się, że jednostki wartościowości dwu atomów węgli, połączonych z grupami karboksylowemi, tworzą z sobą kąt 180°, podczas gdy kąt ten w przypadku kwasu trans-sześcioftalowego wynosi zaledwie 109°, t. j. że grupy karboksylowe w tym przypadku znajdują się znacznie bliżej siebie i mogą skutkiem tego wejść z sobą w reakcyę, której następstwem będzie wydzielenie wody. Kąty wytworzone przez jednostki wartościowości węgli złączonych z grupami karboksylowemi w pochodnych trój-, czworo- i pięciometylenu wahają się w powyżej podanych granicach, zmniejszają się z powiększeniem ilości węgli w pierścieniu, a ze zmniejszeniem ich powiększają. W kwasach pochodnych trójmetylenu oddalenie grup karboksylowych jest zbyt wielkie, a współdziałaniu ich sprzeciwia się wielkie napięcie, które musiałoby nastąpić.

Przegląd badań na polu związków pierścieniowych nie przedstawia się z pewnością tak okazale jak np. w dziedzinie związków z łańcuchami otwartymi, zawierającymi węgiel asymetryczny, nie przemawia to jednak przeciwko doniosłości stereochemicznych poglądów, a jest raczej dowodem niezmiernie wielkich trudności eksperymentalnych, z którymi badacz musi tutaj walczyć.

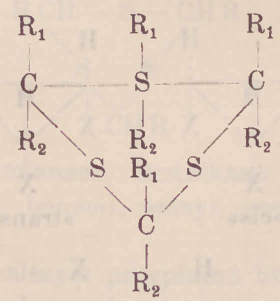
Ażeby wykazać, że wypowiedziany tu pogląd zbyt optymistycznym nie jest, że w niektórych przypadkach przewidywania teoretyczne znajdują wszechstronne poparcie,

przytoczymy na zakończenie tego rozdziału badania, które odnoszą się do ciał pierścieniowych, o tyle jednak odmiennych od poprzednio omawianych, że zawierają pierścień heterocyklowy złożony z atomów węgla i siarki. Mamy na myśli pochodne trójtiometylenu, badane przez Baumanna i Fromma[1]).

Konfigurację trójtiometylenu można sobie przedstawić zgodnie z schematem poprzednio podanym trójmetylenu w sposób następujący:



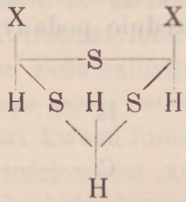
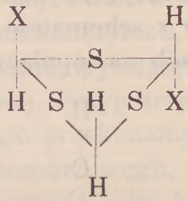
a jego pochodnych zapomocą ogólnego schematu:



na zasadzie którego można wysnuć następujące wnioski. Pochodne trójtiometylenu, w których $R_1 = R_2$, mogą występować tylko w jednej odmianie, podobnie jak znanym jest tylko jeden trójtiometylen. Jednosubstytuowane pochodne trójtiometylenu mogą występować również tylko pod

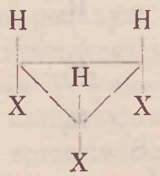
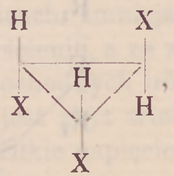
[1]) Ber. **24**, 1419 (1891).

jedną postacią. W razie dwukrotnej substytucyi wodorów trójtiometylenu rozróżniać musimy dwa przypadki: *a.*, kiedy oba substytuenty połączone są z tym samym atomem węgla i *b.*, kiedy połączone są z dwoma różnymi atomami. W pierwszym razie istnieć może tylko jedna odmiana, w drugim zaś dwie:

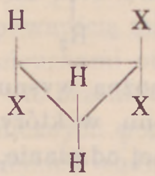
odmiana »cis« odmiana »trans«

W pochodnych $C_3S_3H_3X_3$ rozróżnić musimy znów dwa przypadki: *a.*, gdy substytuenty połączone są z trzema różnymi atomami węgla i *b.*, gdy dwa z nich stoją w związku z tym samym węglem. W pierwszym razie muszą istnieć dwie odmiany:

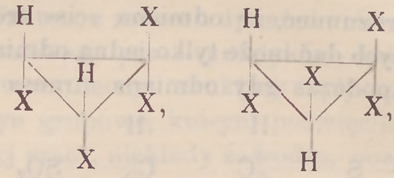
»cis« »trans«

podczas gdy:

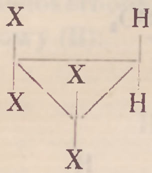


występuje tylko w jednej odmianie.

Pochodne $C_3S_3H_2X_4$ mogą istnieć w następujących odmianach:



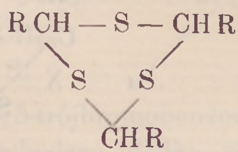
»cis« »trans«



istnieć może tylko w jednej odmianie.

Wreszcie pochodne $C_3S_3HX_5$ mogą istnieć tylko w jednej odmianie. Sprawy komplikują się oczywiście znacznie, gdy rodniki podstawiające wodory trójtiometylenu nie są jednakowe.

Wnioski powyższe zostały znakomicie poparte przez eksperymenty. Baumann i Fromm przekonali się, że wszystkie przez nich badane ciała budowy:

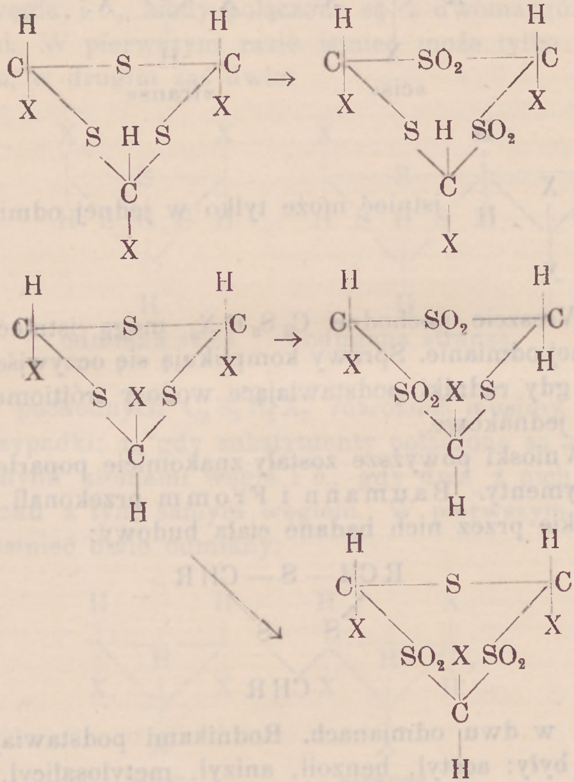


istnieją w dwu odmianach. Rodnikami podstawiającymi wodór były: acetyl, benzoil, anizyl, metylosalicyl, cynamyl i t. d.

Związkom trwalszym przypisano budowę »trans« na zasadzie analogii i doświadczeń poczynionych w gromadzie stereoizomerów szeregu etylenowego. W niektórych razach oznaczenie konfiguracyi udało się też bezpośrednio na zasadzie następujących rozważań i spostrzeżeń. Pod wpływem środków utleniających trójtiometylenowe pochodne przemieniają się w dwusulfonowe-związki ogólnej budowy:

$$R.CH.S — CHR.SO_2 — CHR.SO_2;$$

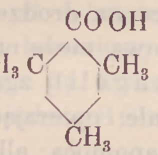
Łatwo zrozumieć, że odmiana »cis« trójtiometylenowych pochodnych dać może tylko jedną odmianę ciała dwusulfonowego, podczas gdy odmiana »trans« da ich dwie:

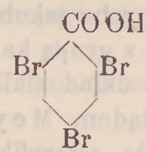


Oznaczenie więc ilości powstających dwusulfonów jest temsamem oznaczeniem konfiguracyi badanego ciała.

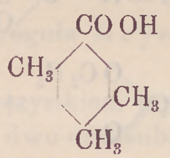
Badanie budowy kwasów maleinowego i fumarowego i zależności czynności optycznej od budowy cząsteczki miało jednak nietylko wpływ na rozwój poglądów naszych na budowę materyi, ale, przez zmuszenie do liczenia się z trójwymiarowością atomów, umożliwiło także zrozu-

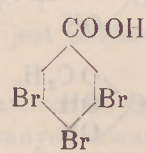
mienie wielu faktów z zakresu dynamiki chemicznej, zebranych z biegiem czasu przez syntetyków, które w oświetleniu schematycznej teoryi struktury były zgoła niezrozumiałe. Reakcye grupowe, którym poświęciliśmy pierwszą część niniejszej pracy, niekiedy zawodzą, pozornie bez żadnego powodu. W. Meyer[1]) zauważył np., że kwas mezytylenokarbonowy (I), podobnie jak 2-, 4-, 6-trójbromobenzoesowy (II):


I


II

nie ulegają esteryfikacyi pod wpływem alkoholu i chlorowodoru, podczas gdy kwasy:


III


IV

durylowy (III) i 3-, 4-, 5-trójbromobenzoesowy (IV) zachowują się normalnie, przechodząc gładko w odpowiednie estry. Bliższe zbadanie tej kwestyi doprowadziło do rezultatu, że nietylko dwa pierwsze kwasy upierają się esteryfikacyi w wspomnianych warunkach, ale, że wogóle wszystkie kwasy, w których z grupą karboksylową sąsiadują z obu stron grupy złożone, jak NO_2, CH_3, OH, CO OH, lub atomy chlorowców, do esteryfikacyi zapomocą alkoholu i kwasu chlorowodorowego nie są zdolne, aczkolwiek esteryfikują się z łatwością przez działanie chlorowcoalkilów na sole srebrowe tych kwasów. Szczególne to zachowanie się po-

[1]) Ber. 27, 510, 1580, 2146 (1894). 28, 182, 1254, 2773, 3197. 29, 1397, (1896).

dobnych kwasów tłumaczy Meyer warunkami przestrzeniowymi, panującymi w cząsteczce. Grupy złożone sąsiadujące z grupą karboksylową, zajmują tyle miejsca, że uniemożliwiają zbliżenie się cząsteczki np. CH_3Cl do grupy $COOH$ do tego stopnia, aby mogły wejść w grę atrakcye chemiczne.

W przypadku natomiast wytwarzania soli srebrowej, reakcyi odbywającej się energiczniej i momentalnie, atom srebrowy odpycha jakoby stojące na drodze grupy, a połączywszy się z grupą karboksylową może następnie uledz wymianie na układ alkilowy. Angeli[1]) zgadza się w zasadzie z poglądem Meyera, ale, opierając się na przypuszczeniu, że esteryfikacya zapomocą alkoholu polega zawsze na przedwstępnej reakcyi addytywnej:

$$R - C\begin{cases} O \\ OH \end{cases} + C_2H_5 . OH = R - C\begin{cases} OC_2H_5 \\ OH \\ OH \end{cases}$$

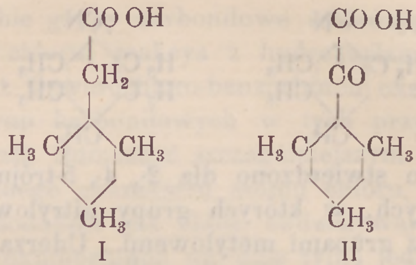
$$R - C\begin{cases} OC_2H_5 \\ OH \\ OH \end{cases} = R - C\begin{cases} OC_2H_5 \\ O \end{cases} + H_2O$$

tłumaczy niezdolność do esteryfikowania się kwasów karboksylowych, substytuowanych w obu orto-pozycyach przez rodniki obce, niemożliwością wytwarzania się, z powodów przestrzeniowych, owych przejściowych produktów addycyjnych. Wytwarzanie się natomiast soli srebrowej trudności takich nie napotyka.

Poglądy Meyera i Angeliego doznały poparcia przez dalsze badania zjawiska esteryfikacyi. Okazało się, że kw. mezytylooctowy (I) i kw. mezytyloglioksylowy (II) esteryfikują się z łatwością, co się tłumaczy odsunięciem grup $COOH$ z pod wpływu przestrzeniowego grup metylowych:

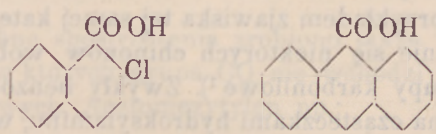
---

[1]) Atti Acc. d. Lincei. Rdt. 1896, I. Sem. 84.



Podobnie jak substytuent w pozycyi orto, działa także drugi pierścień benzolowy.

Następujące np. kwasy nie ulegają esteryfikacyi pod wpływem alkoholu i HCl:



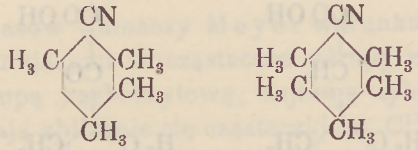
Zresztą reguła Meyera nie jest pozbawiona wyjątków.

Przedewszystkiem wypada zaznaczyć, że, aczkolwiek esteryfikacya dwu-orto-substytuowanych kwasów w temperaturach nizkich nie zachodzi prawie wcale, to jednak w temperaturach wyższych można osięgnąć częściową esteryfikacyę, czyli, że obecność tych grup właściwie odgrywa rolę tylko o tyle, że prędkość procesu esteryfikacyi znacznie się zwalnia. Na uwagę zasługuje także okoliczność, że estry kwasów karbonowych, zawierające dwie grupy w pozycyi orto względem karboksylu, zmydlają się bardzo trudno.

Wpływ dwu grup na zdolność reagowania trzeciej, ułożonej pomiędzy niemi, uwidacznia się zresztą w licznych innych przypadkach. Już w roku 1884 i 1885 Hofmann[1]) stwierdził, że czworometylo- i pięciometylobenzonitryle opierają się t. zw. czynnikom zmydlającym:

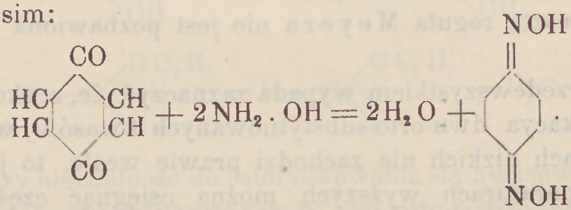
---

[1]) Ber. 17, 1915 (1884). 18, 1825 (1885).

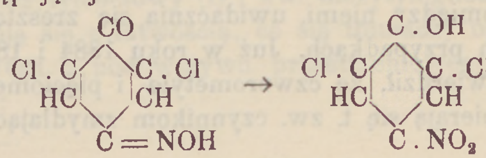


To samo stwierdzono dla 2-, 4-, 5-trójmetylobenzonitrylu i innych, w których grupy nitrylowe sąsiadują z obu stron z grupami metylowemi. Uderza przytem ta okoliczność, że obecność grup odjemnych, np. nitrowej w symetrycznym trójmetylobenzonitrylu, znosi zupełną tę bierność, aczkolwiek i w tym przypadku zmydlenie grupy nitrylowej odbywa się z trudnością i wymaga ogrzewania z kwasem solnym do 200°.

Innym przykładem zjawiska tej samej kategoryi może być zachowanie się niektórych chinonów wobec odczynników na grupy karbonilowe [1]). Zwykły benzochinon reaguje z dwiema cząsteczkami hydroksylaminu, wytwarzając dwuoksim:



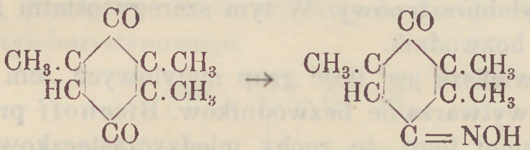
Dwuchlorochinon natomiast, w którym atomy chloru znajdują się z obu stron jednej grupy karbonilowej, reaguje tylko z jedną cząsteczką hydroksylaminu, a badanie produktu utlenienia wytworzonego oksimu wykazało jego identyczność z m-dwuchloro-p-nitrofenolem. Reakcya więc z hydroksylaminem mogła dać tylko oksim o budowie następującej:



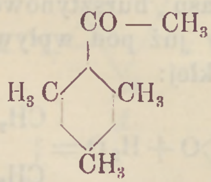
---

[1]) Ob. str. 42.

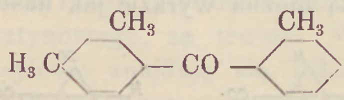
Gdy obie grupy karbonilowe sąsiadują z obu stron z atomami chloru, reakcya z hydroksylaminem wogóle nie zachodzi. Czworochloro-benzochinon oksimu nie daje. Bierność grup karbonilowych w tych przypadkach nie można zresztą tłumaczyć szczególniejszym jakimś wpływem odjemnego charakteru atomu chloru, gdyż stwierdzono, że podobnie jak chlor, oddziaływają grupy alkilowe. Pseudokumochinon np. daje tylko jednooksim:



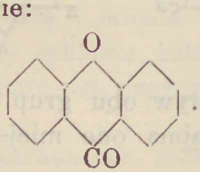
Podobne spostrzeżenia zrobiono także, przy badaniu ketonów, w których grupa CO nie wchodzi w skład układów cyklowych. Acetomezytylen np.:



nie daje oksimu[1]), podobnie biernie zachowuje się ksylilo-o-toliloketon:



albo grupy karbonilowe w niektórych układach cyklowych, np. w t. zw. ksantonie:



[1]) Powstaje natomiast w wyższych temperaturach produkt, będący rezultatem »przekształcenia Beckmanna«.

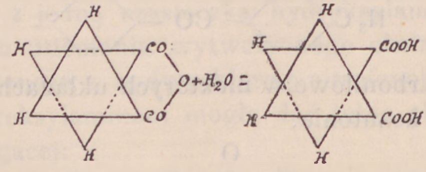
Pobieżny ten przegląd zakończymy omówieniem główniejszych rezultatów prac Bischoffa[1]) nad wpływem objętości różnych grup na przebieg reakcyj chemicznych. Studya porównawcze nad zdolnością wytwarzania bezwodników w szeregu kwasów homologicznych kw. bursztynowego przekonały, że kwasy te można uszeregować pod tym względem w następujący sposób: kwas czworometylobursztynowy, trójmetylo-, dwumetylo- i wreszcie jednometylobursztynowy. W tym szeregu ostatni najtrudniej daje bezwodnik.

Im większą jest ilość grup metylowych, tem łatwiej zachodzi wytwarzanie bezwodników. Bischoff przypuszcza skutkiem tego, że ruchy międzycząsteczkowe grup metylowych powodują (przez kolizye) zbliżanie się grup karboksylowych do siebie, czego następstwem jest łatwe wydzielenie cząsteczki wody i utworzenie bezwodnika.

Bezwodnik kwasu bursztynowego przemienia się w kwas bursztynowy już pod wpływem działania wody w temperaturze zwykłej:

$$\begin{array}{l} CH_2\,.\,CO \\ | \\ CH_2\,.\,CO \end{array}\!\!\!\!\!>O + H_2O = \begin{array}{l} CH_2\,.\,CO\,OH \\ | \\ CH_2\,.\,CO\,OH \end{array}.$$

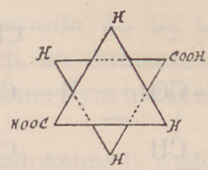
Zapomocą schematów przestrzeniowych (tetraedrowych) reakcyę tą można wyrazić jak następuje:



Odpychający wpływ obu grup karboksylowych spowoduje jednak, że zajmą one miejsca możliwie odległe od siebie:

---

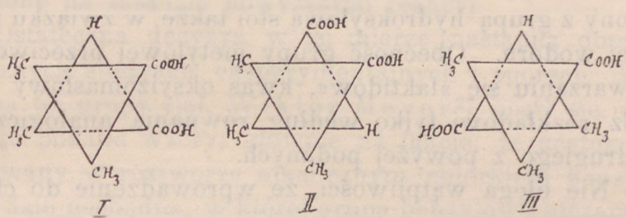
¹) Ber. patrz liczne rozprawy w rocznikach 28, 29, 30, 31, 32.



i tem się tłumaczy, że kwas bursztynowy z trudnością przeobraża się w bezwodnik.

Z pomiędzy trzech możliwych konfiguracyj kwasu trójmetylobursztynowego:

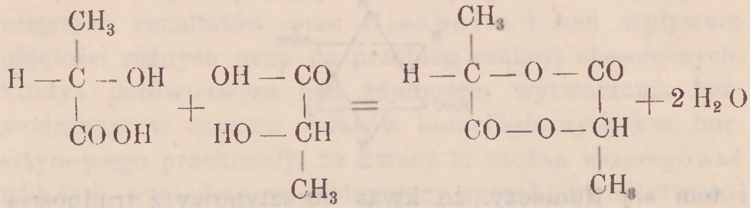
$$\begin{array}{c} (CH_3)_2 . C - COOH \\ | \\ CH_3 - CH - COOH \end{array}$$



Bischoff uważa trzecią za najmniej trwałą z powodu »kolizyj« grupy COOH z grupami metylowemi, natomiast konfiguracye I-sza i II-ga, przedstawiające antimery kwasu trójmetylobursztynowego, za trwałe. W układach tych grupy karboksylowe znajdują się jednak blisko siebie skutkiem czego łatwo mogą reagować z sobą, wydzielając wodę.

Przemiana zresztą i innych układów z łańcuchami otwartymi w układy cyklowe zależną jest w większym lub mniejszym stopniu od nagromadzenia grup metylowych.

Kwasy α-oksykarbonowe rozkładają się pod wpływem wyższych temperatur lub środków dehydratyzujących w dwojaki sposób. Kwas np. mleczny dać może t. zw. laktyd:



albo kwas mrówkowy i aldehyd, według równania:

$$CH_3 . CH . (OH) . CO OH = CH_3 . CO H + H . CO OH.$$

Badając tę reakcyę wszechstronnie na różnych przykładach przekonano się, że do reakcyi pierwszej, której następstwem jest wytwarzanie się sześcioczłonowego układu, zdolne są tylko takie α-oksykwasy, w których węgiel połączony z grupą hydroksylową stoi także w związku z atomem wodoru. Obecność grupy metylowej przeciwdziała wytwarzaniu się »laktidów«, kwas oksyizomasłowy może uledz rozkładowi tylko według równania analogicznego do drugiego z powyżej podanych.

Nie ulega wątpliwości, że wprowadzenie do chemii organicznej pojęcia o trójwymiarowości atomów i cząsteczek niejedną jeszcze usługę nam odda, rzuci zapewne dużo światła na mechanizm reakcyj wogóle.

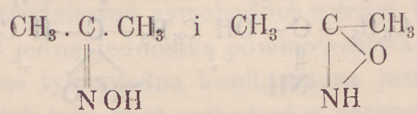
Stereoizmerya oksimów.

Pomysły Le Bela i van't Hoffa, które dały nauce stereochemię węgla, powołały do życia stereochemię jeszcze innych pierwiastków, a przedewszystkiem azotu. Historya badań oksimów przypomina pod wieloma względami stopniowy rozwój poglądów na istotę izomeryi kwasów maleinowego i fumarowego. Jak w przypadku tych kwasów tak i w chemii oksimów wysilano się przedewszystkiem na tłumaczenie wszystkich izomeryj zapomocą teoryi struktury i dopiero gdy wszechstronne badania przekonały, że ciała niewątpliwie różne, zbudowane są w myśl teoryi struktury identycznie, odważono się na

krok dalszy, na stosowanie do tej kategoryi ciał poglądów stereochemicznych, na tłumaczenie zauważonych izomeryj różnym przestrzeniowym układem atomów wewnątrz cząsteczek.

Ketoksimy lub aldoksimy[1]) rozkładają się pod wpływem kwasów mineralnych, regenerując ciała karbonilowe i hydroksylamin. Względem bezwodnika octowego ketoksimy zachowują się zazwyczaj odmiennie od aldoksimów. Podczas gdy pierwsze dają związki acetylowe: $R_1 R_2 C:NO . CO CH_3$, drugie najczęściej ulegają odwodnieniu, przemieniając się w nitryle: $R . CH:NOH = H_2O + R . CN$. Zwykle używane wzory strukturalne aldoksimów i ketoksimów nie mogą jednak być uważane za udowodnione na zasadzie powyższych reakcyj.

Ostateczna decyzya w tej mierze nastąpiła dopiero po licznych studyach eksperymentalnych i sporach. Wynalazca tej grupy ciał, W i k t o r M e y e r[2]), oparł się, proponując podane wzory, głównie na fakcie, że acetoksim, traktowany w roztworze alkalicznym chlorkiem benzylowym, daje pochodną, w której grupa benzylowa niezaprzeczenie stoi z związku z tlenem i mogła się tam znaleźć, zastępując sód, który z kolei podstawił wodór. Z pomiędzy więc dwu wzorów dla acetoksimu:

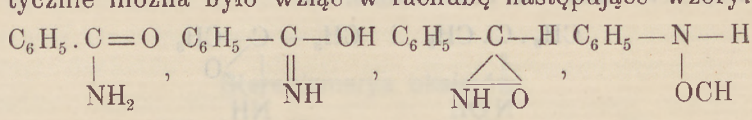


jedynie możliwym wydawał się pierwszy. Dowód ten, jak zobaczymy, nie był jednak obowiązującym, albowiem z biegiem czasu poznano przypadki powstawania eterów t. zw. azotowych, tworzenie się których przemawiało za drugim wzorem.

Ważną rolę w historyi badań konstytucyi oksimów odegrał benzyl, dwuketon budowy $C_6H_5 . CO . CO . C_6H_5$,

[1]) Ob. str. 31.
[2]) Ber. 15, 1324, 1525 (1882).

zwany także dwubenzoilem. Ciało to, zgodnie z przewidywaniami, wytwarzać może jednooksim i dwuoksim, stosownie do ilości hydroksylaminu, działającego na benzyl. Budowę tych ciał oddał W. Meyer zapomocą następujących wzorów: $C_6H_5 . C : NOH . CO . C_6H_5$ i $C_6H_5 . C : NOH . . C : NOH . C_6H_5$. Przekonano się jednak niebawem, że dwa te ciała nie są wyłącznymi produktami reakcyi dwubenzoilu i hydroksylaminu. Goldschmidt[1]) odkrył nowy dwuoksim benzylu, który pod wieloma względami różnił się od ciała dawniej otrzymanego przez Meyera. Jednocześnie zrobiono znamienne spostrzeżenie w innej pracowni. Beckmann[2]) przekonał się, że ketoksimy, poddane działaniu środków dehydratyzujących, jak pięciochlorek fosforu, chlorek acetylu, dymiący kwas siarkowy, ulegają, skutkiem międzycząsteczkowego przesunięcia się atomów, dziwnej przemianie; wytwarzają się mianowicie pochodne amidów kwasowych. Oksim np. benzofenonu przemienia się w tych warunkach w benzanilid: $C_6H_5 . C : NOH . C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 . . CO . NHC_6H_5$. Stosując tę samą reakcyę do aldoksimów, mianowicie do benzaldoksimu, ten sam badacz również mógł stwierdzić izomeryzacyę, lecz otrzymane nowe ciało nie dało się utożsamić z żadnem ciałem znanem. Teoretycznie można było wziąć w rachubę następujące wzory:



I II III IV

które, jak widzimy, są wzorami izomerycznymi z benzaldoksimowym. Z pomiędzy przytoczonych wzorów pierwszy i drugi, przedstawiające amid kwasu benzoesowego i jego odmiany tautomerycznej, a także wzór czwarty, przedstawiający anilid kwasu mrówkowego, w rachubę nie mogą być brane, pozostaje więc tylko wzór trzeci, który

[1]) Ber. 16, 2176 (1883).
[2]) Ber. 19, 988 (1886).

zdawał się być jeszcze z tego względu prawdopodobnym, że umożliwiał zrozumienie łatwej regeneracyi pierwotnego ciała z nowego.

Tłumaczenie izomeryi benzoaldoksimów opiera się więc, jak widzimy, na teoryi struktury i na razie mogło wystarczać, stawało się jednak mniej pewnem, gdy Meyer i Auwers[1]) przekonali się, że izomeryczne dwuoksimy benzylu, o których wyżej była mowa, zbudowane są w myśl teoryi struktury w sposób identyczny. Dowody badaczów tych nie pozostawiały żadnych wątpliwości. Przedewszystkiem można z nich regenerować dwubenzoil, a więc żaden z nich nie przedstawia produktu przekształcenia Beckmannowskiego, następnie oba dają ten sam produkt utlenienia:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - C = N - O \\ \qquad\quad\; | \qquad\quad\; | \\ C_6H_5 - C = N - O \end{array}$$

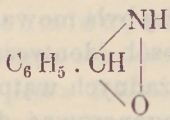
i wreszcie, posiadają tę samą masę cząsteczkową. Wobec tego M. i A. zawnioskowali, że dwuoksimy dwubenzoilu muszą przedstawiać przypadek stereoizomeryi, ale próba wytłumaczenia istoty jej nie mogła zadowolnić. Oparli się oni na stereochemii węgla i przypuścili, że nie zawsze można się spodziewać »swobodnej rotacyi węgli«, związanych tylko jedną jednostką powinowactwa chemicznego że nie zawsze tylko jedna konfiguracya jest uprzywilejowaną. Wyjątek taki miał zachodzić w przypadku dwuoksimów. Nie ma potrzeby zastanawiać się dłużej nad tą próbą tłumaczenia izomeryi oksimów dwubenzoilu, gdyż poznamy teoryę, która pod każdym względem lepiej istotę zjawiska wyjaśnia. Nim nastąpiła chwila pojawienia się jej pracowano skrzętnie nad bezaldoksimami. Beckmann[2]) usunął przedewszystkiem wątpliwości co do masy cząste-

---

[1]) Ber. 21, 784. 3510 (1888); 22, 538, 705 (1889).

[2]) Ber. 22, 420 (1889).

czkowej badanych przez niego ciał. Udowodnił, że zarówno zwykły benzaldoksim jak i izobenzaldoksim mają tę samą masę. Dalej usunął stanowczo możliwość wzoru tautomerycznego, benzamidowego $C_6H_5 . C . OH : NH$, wykazując, że wprowadzić można do izobenzaldoksimu tylko jednę grupę benzylową. W rachubę wchodził więc tylko wzór:



za którym zdawało się przemawiać zachowanie się izobenzaldoksimu wobec środków alkilujących.

Zwykły benzaldoksim, zwany później stale odmianą α, dawał, traktowany w alkalicznym roztworze chlorkiem benzylowym, α-eter benzylowy, płynny, podczas gdy izobenzaldoksim, czyli odmiana β, dawał w tych samych warunkach ciało stałe, krystaliczne. Dwa te etery benzylowe różnią się zasadniczo pod względem konstytucyjnym. Podczas gdy pierwszy zawiera grupę benzylową w związku z atomem tlenu, drugi zawiera ją w związku z atomem azotu, wniosek oparty na spostrzeżeniu, że pierwszy pod wpływem jodowodoru daje jodek benzylu, a drugi jodowodorek benzyloaminu:

$$C_6H_5 . CH : N . OCH_2 . C_6H_5 + HJ = C_6H_5 . CH : NOH + $$
$$+ JCH_2 . C_6H_5$$

$$\underbrace{C_6H_5 . CH - N}_{O} - CH_2 . C_6H_5 + HJ + H_2O =$$
$$= NH_2 . CH_2 . C_6H_5 . HJ + C_6H_5 . COOH.$$

Rezultat ten przemawiał oczywiście za tem, że i β-benzaldoksim zbudowany jest analogicznie, jak jego eter benzylowy. Chcąc wniosek ten utrwalić jeszcze lepiej, wykonał Beckmann[1]) syntezę powyższych eterów ben-

---

[1]) Ber. 22, 3109 (1889).

zylowych, niepozostawiającą żadnej wątpliwości co do ich budowy. Kondensując mianowicie benzaldoksim z α-benzylohydroksylaminem otrzymano płynny eter, identyczny z produktem benzylowania odmiany α-oksimu:

$$C_6H_5 . COH + H_2N . OC_7H_7 = H_2O + C_6H_5 . CH : NOC_7H_7 .$$

Stosując w tej samej reakcyi β-benzylohydroksylamin otrzymano ciało identyczne z produktem benzylowania β-odmiany oksimu:

$$C_6H_5 . COH + HO . NHC_7H_7 = C_6H_5 - \underset{\diagdown\ O\ \diagup}{CH - N} - C_7H_7 + H_2O$$

Przypuszczenie więc, że izomerya dwu benzaldoksimów, może być wytłumaczoną zapomocą teoryi struktury zdawało się być uprawnionem, a jeżeli poglądy Meyera i Auwersa na izomeryę dwuoksimów dwubenzoilu nie są pozbawione podstawy, w takim razie nie pozostawało nic innego jak przypuścić, że ketoksimy i aldoksimy mogą różnić się zasadniczo pod względem konstytucyjnym.

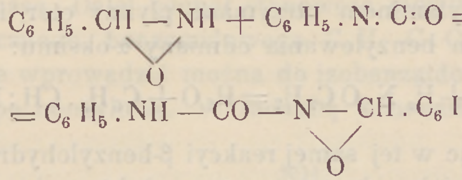
Zupełnie inny obrót wzięła jednak sprawa budowy oksimów, gdy na widownię naukową wystąpił Goldschmidt z rezultatami swoich badań nad oksimami[1]. We wcześniejszych swych pracach nad związkami tautomerycznymi badacz ten posługiwał się z wielkiem powodzeniem izocyanianem fenilu, jako odczynnikiem na grupy hydroksylowe i imidowe, niepowodującym przemian międzycząsteczkowych[2]). Zachowanie się tego odczynnika wobec benzaldoksimów mogło rozstrzygnąć ich konstytucyę. Jeżeli izomer α stoi w takim stosunku do odmiany β, jak to przewidują wzory Beckmanna, w takim razie pierwszy powinien dać z karbanilem związek uretanowy, a drugi pochodną mocznikową, w myśl następujących wzorów:

---

[1]) Ber. 22, 3109 (1889).

[2]) Ob. str. 16, 87, 395.

$$C_6H_5 . CH : NOH + C_6H_5 . N : C : O = C_6H_5 . NH . CO -$$
$$- O - N : CH . C_6H_5$$



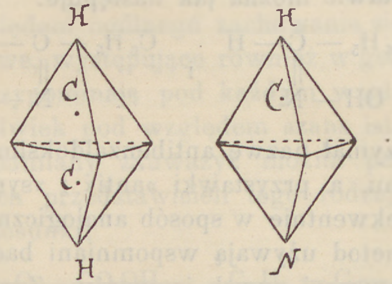
Wynik eksperymentu był nieoczekiwany: oba izomery dały ciała, których zachowanie się, mianowicie łatwy rozkład pod wpływem czynników hydrolitycznych na benzaldoksim, wskazywał na to, że są uretanami. Wniosek z tego: oba izomery posiadają, w myśl teoryi struktury, budowę identyczną. Pytanie inne, na czem polega izomerya, zauważona przez Beckmanna, Goldschmidt pozostawił bez odpowiedzi. Dali ją jednak niebawem Hantzsch i Werner[1]), tłumacząc izomeryę benzaldoksimów i dwuoksimów na zasadzie stereochemii azotu, wzorowanej na stereochemii węgla. Zwrócili oni przedewszystkiem uwagę na pewną analogię pomiędzy budową ciał nienasyconych węglowych i ciał, zawierających azot, np.:

CH	CH	CH_2	CH_2
|	∣∣∣	∣∣	∣∣
CH	N	CH_2	N . OH
acetylen	cyanowodór	etylen	ogólny wzór oksimów
	I	II	

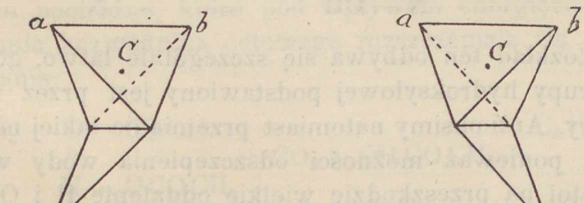
W pierwszym przypadku grupa trójwartościowa CH zastępuje się przez trójwartościowy azot, w drugim dwuwartościowa grupa CH_2 przez dwuwartościową N OH. Podobnie jak podstawą stereochemii węgla jest przypuszczenie, że linie sił, wyobrażające cztery wartościowości węgla, nie znajdują się w jednej płaszczyźnie, podstawą stereochemii

[1]) Ber. 23, 11 (1890).

azotu jest hipoteza, że w niektórych razach trzy wartościowości azotu nie znajdują się także w płaszczyźnie, a umieszczone są wzdłuż trzech krawędzi tetraedru, w wierzchołku którego znajduje się atom azotu. Zgodnie z tym poglądem otrzymamy dla acetylenu i cyanowodoru następujące analogiczne schematy przestrzeniowe:



Czyniąc powyższe przypuszczenie o konfiguracyi atomu azotu przekonamy się, że związki zawierające podwójnie wiązany atom azotu, ogólnego wzoru $abC{:}Nc$, mogą występować w dwu stereochemicznych odmianach, które można przedstawić zapomocą następujących schematów:



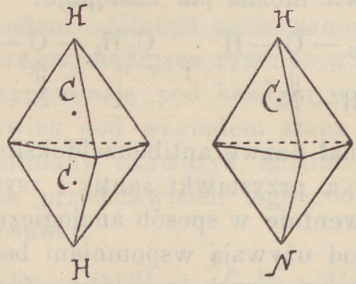
albo:

$$\begin{array}{c} a - \mathrm{C} - b \\ \| \\ c - \mathrm{N} \end{array} \quad \mathrm{i} \quad \begin{array}{c} a - \mathrm{C} - b \\ \| \\ \mathrm{N} - c \end{array},$$

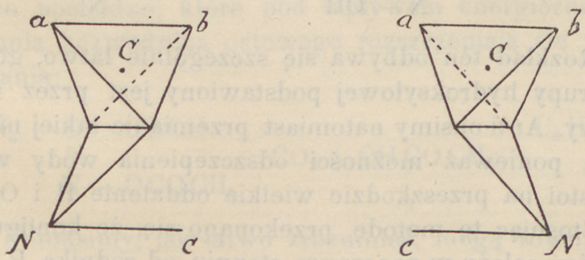
zupełnie analogicznych do schematów kwasu maleinowego i fumarowego.

Zgodnie z powyższymi poglądami, Hantzsch i Werner tłumaczą izomeryę benzaldoksimów i oksimów dwu-

azotu jest hipoteza, że w niektórych razach trzy wartościowości azotu nie znajdują się także w płaszczyźnie, a umieszczone są wzdłuż trzech krawędzi tetraedru, w wierzchołku którego znajduje się atom azotu. Zgodnie z tym poglądem otrzymamy dla acetylenu i cyanowodoru następujące analogiczne schematy przestrzeniowe:



Czyniąc powyższe przypuszczenie o konfiguracyi atomu azotu przekonamy się, że związki zawierające podwójnie wiązany atom azotu, ogólnego wzoru $abC:Nc$, mogą występować w dwu stereochemicznych odmianach, które można przedstawić zapomocą następujących schematów:



albo:

$$\begin{matrix} a - C - b \\ \| \\ c - N \end{matrix} \quad \text{i} \quad \begin{matrix} a - C - b \\ \| \\ N - c \end{matrix},$$

zupełnie analogicznych do schematów kwasu maleinowego i fumarowego.

Zgodnie z powyższymi poglądami, Hantzsch i Werner tłumaczą izomeryę benzaldoksimów i oksimów dwu-

benzoilu. Według badaczów tych dowody Goldschmidta o identyczności strutktury benzaldoksimów są obowiązujące, a przyczyna izomeryi tkwi w różnym przestrzeniowym układzie atomów. a w szczególności grupy hydroksylowej względem pozostałych atomów cząsteczki. Schematycznie konfiguracye dwuoksimów aldehydu benzoesowego przedstawić można jak następuje:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 - C - H & & C_6H_5 - C - H \\ \| & \quad i \quad & \| \\ OH - N & & N - OH \end{array}$$

pierwszy otrzymał nazwę antibenzaldoksimu, a drugi synbenzaldoksimu, a przystawki »anti« i »syn« używane są później konsekwentnie w sposób analogiczny. Niezmiernie ciekawych metod używają wspomniani badacze do oznaczenia konfiguracyi owych izomerów. Zgodnie z powyższymi schematami tylko syn-oksimy rozkładają się z łatwością na nitryle i wodę, gdyż H i OH są położone blizko siebie:

$$\begin{array}{ccc} R - C - H & & R - C \\ \| & = H_2O + & ||| \\ N - OH & & N \end{array}$$

Rozkład ten odbywa się szczególnie łatwo, gdy wodór grupy hydroksylowej podstawiony jest przez rodnik acylowy. Anti-oksimy natomiast przemianie takiej nie podlegają, ponieważ możności odszczepienia wody w tym razie stoi na przeszkodzie wielkie oddalenie H i OH.

Stosując tę metodę, przekonano się, że konfiguracya oksimów zależy w znacznym stopniu od rodnika R, który na położenie przestrzeniowe grupy OH wywiera wielki wpływ, następstwem czego może być oczywiście całkowity brak stereoizomeryi, pomimo formalnie dla niej istniejących warunków. Rodniki alifatyczne C_nH_{2n+1} sprzyjają powstawaniu synaldoksimów, antialdoksimy tego typu są zazwyczaj mało trwałe i przekształcają się łatwo w pierwsze. Odwrotnie rzecz się ma w przypadkach, gdy R jest

rodnikiem aromatycznym, gdyż sprzyja on wytwarzaniu się antialdoksimów:

$$\begin{array}{cccc} C_nH_{2n+1}—C—H & C_nH_{2n+1}—C—H & C_6H_5—C—H & C_6H_5—C—H \\ \| & \| & \| & \| \\ N—OH & OH—N & N—OH & OH—N \end{array}$$

układ trwały , nietrwały ; nietrwały , trwały .

Pod względem ogólnego zachowania się kwasy aldoksimokarbonowe, występujące również w geometrycznych izomerach, przypominają pod każdym względem zwykłe oksimy, aczkolwiek pod względem szans istnienia jednej lub drugiej odmiany zauważyć można pewne różnice. U najprostszych przedstawicieli tego rodzaju ciał mamy następujące stosunki:

$$\begin{array}{cc} C_6H_5 — C — COOH & C_6H_5 — C — COOH \\ \| & \| \\ N — OH & OH — N \end{array}$$

trwały , nietrwały ,

o czem przekonano się, stosując analogiczną metodę oznaczania konfiguracyi. Naprzód przemienia się te ciała w acetylowe pochodne, które pod wpływem energiczniejszego działania bezwodnika octowego rozszczepiają się w myśl równania:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 — C — COOH \\ \| \\ N — OCOCH_3 \end{array} = CO_2 + OHCOCH_3 + \begin{array}{c} C_6H_5 — C \\ ||| \\ N \end{array}$$

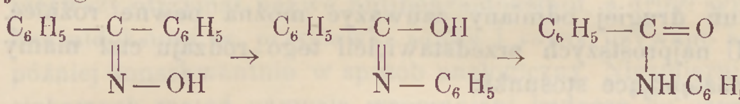
Ketoksimy, jak łatwo zrozumieć, mogą również występować w dwu geometrycznych izomerach, o ile dwa rodniki przyczepione do węgli nie są identyczne np.:

$$\begin{array}{cc} C_6H_5 — C — C_6H_4 . CH_3 & C_6H_5 — C — C_6H_4 . CH_3 \\ \| & \| \\ N — OH & HO — N \end{array}$$

Rozróżnia się je w sposób analogiczny jak aldoksimy. Pierwszy nazwano anti-fenilo-tolilketoksimem, a drugi syn-

fenilo-tolilketoksimem, albo też syn-tolilo-feniloketoksimem, względnie anti-tolilo-feniloketoksimem.

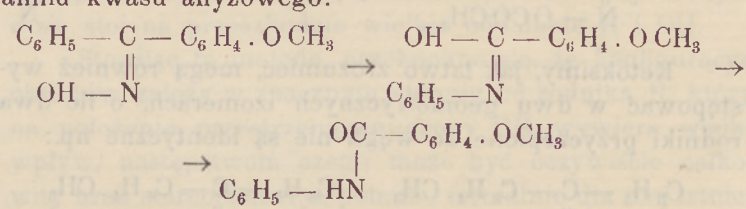
Oznaczenie konfiguracyi poszczególnych izomerów w tej gromadzie ciał udało się Hantzschowi[1]) w sposób bardzo interesujący, stosując przemianę Beckmannowską, o której wspominaliśmy już wyżej. Rzut oka na wzór ketoksimu i produktu jego przemiany przekona, że następstwem reakcyi jest w danym razie zmiana miejsc grupy hydroksylowej i jednego z rodników, przyczepionych do atomu węgla i w ślad za tem przesunięcie się jednego wodoru:



oksim benzofenonu — fenilobenzamid

Hantzsch, opierając się na takiem tłumaczeniu mechanizmu powyższej reakcyi, wnioskuje, że grupa hydroksylowa zamieni miejsca z tym rodnikiem, przyczepionym do węgla, który położony jest względem niej w najbliższem sąsiedztwie, natura więc utworzonego ostatecznie substytuowanego amidu kwasowego rozstrzygać musi o konfiguracyi badanego izomeru. Stosunki te wyświetla dostatecznie zachowanie się izomerycznych fenilo-anizyloketoksimów.

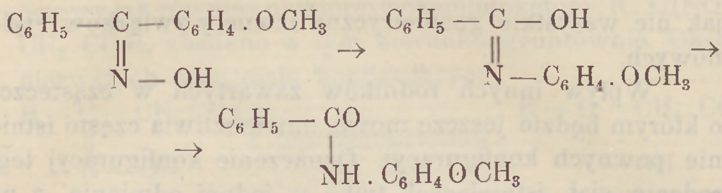
Pierwszy z nich, syn-fenilo-anizylo-ketoksim, dać musi anilid kwasu anyżowego:



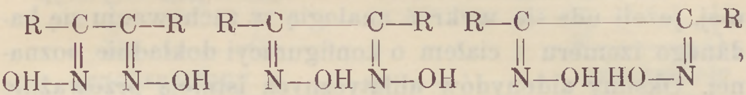
drugi zaś, anti-fenilo-anizylo-ketoksim, przemienić się musi w anizyd kwasu benzoesowego:

---

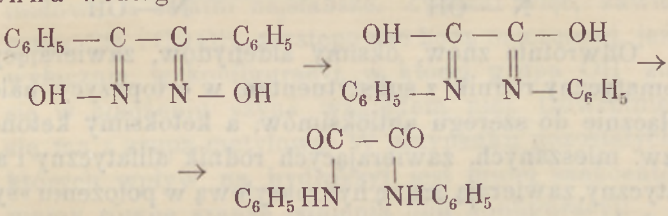
[1]) Ber. 24, 22 (1891).



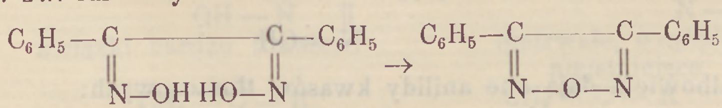
Izomerya dwuoksimów tłumaczy się równie łatwo zapomocą hipotezy Hantzscha i Wernera. Muszą one występować w trzech różnych odmianach:



jeżeli dwuketon ma budowę symetryczną, a w przypadku budowy niesymetrycznej nawet w czterech. Ostatniego przewidywana teoryi praktyka jeszcze nie potwierdziła, natomiast znamy, jak już wyżej zaznaczono, trzy izomeryczne dwuoksimy dwubenzoilu. Oznaczenie konfiguracyi odbywa się według reguł poprzednio omówionych. Antidwuoksimy zachowują się wobec odczynników Beckmanna według schematu:



Syndwuoksimy łatwo wytwarzać muszą bezwodniki, t. zw. furazany:



Trzeci wzór, t. zw. amfidwuoksimowy, przedstawia więc izomer ostatni.

Jak już zaznaczono, nie wszystkie teoryą przewidziane izomery, istnieją w rzeczywistości, podobnie zresztą,

jak nie wszystkie geometryczne izomery związków etylenowych.

Wpływ innych rodników zawartych w cząsteczce, o którym będzie jeszcze mowa, uniemożliwia często istnienie pewnych konfiguracyj. Oznaczenie konfiguracyj tego rodzaju ciał, istniejących tylko w jednej odmianie, z natury rzeczy jest mniej ściśłe, niż wtedy, gdy wszystkie dają się wyosobnić, pomimo to w większości przypadków można i tutaj otrzymać odpowiedź zadawalniającą, szczególniej, jeżeli uda się wykryć analogię w zachowaniu się badanego izomeru z ciałem o konfiguracyi dokładnie poznanej. Oksimy aldehydów alifatycznych istnieją przeważnie tylko w jednej odmianie, np. oksim kwasu pyrogronowego, kwasu tienyloglioksylowego i t. d. Zewnętrznie posiadają one dużo podobieństwa do benz-synaldoksimu, a ponieważ reakcye rozkładowe są zgodne z budową synaldoksimów, więc niechybnie należą one do szeregu synaldoksimów:

$$\begin{array}{c} CH_3 - \underset{\underset{\displaystyle N - OH}{\|}}{C} - COOH \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_4H_3S - \underset{\underset{\displaystyle N - OH}{\|}}{C} - COOH \end{array}$$

Odwrotnie znów, oksimy aldehydów, zawierających aromatyczny rodnik z substytuentem w ortopozycyi należą wyłącznie do szeregu antioksimów, a ketoksimy ketonów t. zw. mieszanych, zawierających rodnik alifatyczny i aromatyczny, zawierają grupę hydroksylową w położeniu »syn« względem grupy aromatycznej:

$$C_nH_{2n+1} - \underset{\underset{\displaystyle N - OH}{\|}}{C} - C_6H_5$$

albowiem dają one anilidy kwasów tłuszczowych:

$$C_nH_{2n+1}CO \,.\, NH \,.\, C_6H_5.$$

Oksimy kwasów β-ketonowych występują również tylko w jednej modyfikacyi, z grupami OH i $CH_2.COOR$ w położeniu »syn«. Eter acetooctowy i kwas benzoilo-

octowy jak również niektóre β-oksimidoketony, R. C(NOH). CH_2.CO R, zbadano w tym kierunku gruntownie. Oksimy pierwszych dwu mają konfiguracyę:

R — C — CH_2 CO OH
‖
N — OH

a oksimidoketonów:

R — C — CH_2 . CO R
‖
N — OH

za czem przemawia łatwa przemiana tych ciał w wewnętrzne bezwodniki, mianowicie w t. zw. synoksazole, względnie synoksazolony:

R — C — CH_2 — CO
‖ |
N ——— O
synoksazolony

R — C — CH = C — R
‖ |
N ——— O
synoksazole

Z powiedzianego powyżej wypływa już niedwuznacznie, że wpływ konstytucyi na konfiguracyę oksimów jest bardzo znaczny. Wiadomości w tym względzie zawdzięczamy również niemal wyłącznie Hantzschowi[1]) i jego szkole. Z badań tych wynika między innymi, że z rodników następujących: CH_2 . CO OH, CO OH, $C_6 H_5$, $C_6 H_4 X$, $C_4 H_3 S$, $C_n H_{2n+1}$, CH_3, pierwszy zdaje się wywierać najsilniejsze przyciąganie na grupę hydroksylową oksimidową, a ostatni najsłabsze. Związki więc, zawierające grupę CH_2 . CO OH, występować będą najczęściej, jeżeli nie wyłącznie, w konfiguracyi, w której grupa OH znajduje się w położeniu »syn« względem niej. Odwrotnie rzecz się ma z grupą metylową. W przypadku pozostałych grup, których wpływ na hydroksyl jest mniej zaakcentowany, mamy równe szanse istnienia obu konfiguracyj:

CO OH — CH_2 — C — R
‖
OH — N
związki bardzo trwałe,

CO OH — CH_2 C — R
‖
N — OH
nietrwałe, względnie nieistniejące,

CH_3 — C — R
‖
OH — N
nietrwałe lub nieistniejące,

CH_3 — C — R
‖
N — OH
bardzo trwałe.

[1]) Ber. 25, 2164 (1892).

Oczywista rzecz, że natura drugiego rodnika stojącego w związku z układem $C = N\,OH$ również nie jest bez znaczenia dla konfiguracyi pochodnego oksimu. Stosunki tutaj poruszone zbadane zostały najdokładniej dla oksimów ogólnego wzoru:

$$C_6H_5 . C : (N\,OH) - R$$

Z pomiędzy pochodnych tego rodzaju związek:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - C - CH_2 . CO\,OH \\ \| \\ N - OH \end{array}$$

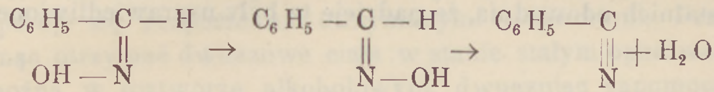
czyli kwas fenilosynketoksimoctowy, jest, jak zaznaczono, bardzo trwały, modyfikacyi zaś anti nie znamy, t. j., że nie istnieje ona wcale, albo jest tak mało trwałą, że przeobraża się nader łatwo w odmianę »syn«. Związek $C_6H_5 . C : NOH = CO\,OH$ istnieje natomiast w dwu odmianach, z których kwas fenilosynketoksimokarbonowy jest trwały, a drugi nietrwały:

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} C_6H_5 - C - CO\,OH \\ \| \\ N - OH \end{array} & \qquad & \begin{array}{c} C_6H_5 - C - CO\,OH \\ \| \\ OH - N \end{array} \\ \text{trwały,} & & \text{nietrwały.} \end{array}$$

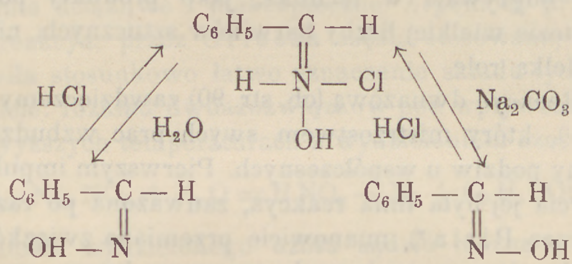
Charakterystyczną cechą stereoizomerycznych odmian oksimów, podobnie jak i związków etylenowych, jest łatwe przemienianie się jednej w drugą, pod wpływem pozornie błachych czynników. Przykład takiej przemiany poznano już na samym początku ery stereochemii azotu, w łatwej przemianie benzaldoksimu w izobenzaldoksim. Okoliczność ta tłumaczy też brak stereoizomerycznych odmian oksimów w wielu przypadkach, o czem już wspominaliśmy. Najpotężniejszym czynnikiem przekształcającym jest przedewszystkiem ciepło; wyższa temperatura sprzyja wytwarzaniu się konfiguracyi trwalszej, np. synoksim paraoksybenzofenonu przemienia się w antioksim paraoksybenzofenonu:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - C - C_6H_4 . OH \\ \| \\ N - OH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_6H_5 - C - C_6H_4 . OH \\ \| \\ HO - N \end{array}$$

O wpływie tem należy zawsze pamiętać przy oznaczaniu konfiguracyi danego oksimu, w przeciwnym razie łatwo możnaby popełniać błędy. Z pomiędzy dwu benzaldoksimów tylko odmiana »syn« daje jak wiemy z łatwością benzonitryl, lecz w temperaturach dostatecznie wysokich odmiana »anti« również da ten sam produkt rozkładu, gdyż uprzednio przemienia się w konfiguracyę trwalszą:



Czynniki chemiczne są również zdolne do spowodowania zmiany konfiguracyi, przyczem działają często na podobieństwo ciał katalitycznych, niekiedy zaś za pośrednictwem ciał przejściowych. Aromatyczne np. synaldoksimy, jak również antialdoksimy wytwarzają z chlorowodorem identyczne ciała addycyjne, chlorowodorki, które pod wpływem wody odtwarzają antialdoksimy, a pod wpływem węglanu sodowego synaldoksimy:



Reakcye te umożliwiają więc dowolną przemianę jednego stereochemicznego izomeru w drugi, i tłumaczą też, dlaczego synoksim nie jest trwały w obecności rozwodnionych kwasów mineralnych, a antioksim w roztworach alkalicznych. Wogóle stwierdzono też, że warunki syntezy oksimów wpływają na konfiguracyę wytworzonego oksimu, że przy kwaśnym odczynie powstaje odmiana trwalsza w obecnośc kwasów, przy alkalicznym — trwalsza w obecności alkalij.

Powyższe wyniki badań nad oksimami są dowodem pożyteczności hipotezy Hantzscha i Wernera o stereochemii azotu. Piękne rezultaty otrzymane na polu badań oksimów dawały nadzieję, że myśl zasadnicza, przez badaczów tych wypowiedziana, znajdzie zastosowanie i w innych dziedzinach chemii organicznej. Historya rozwoju chemii związków dwuazowych z kilku lat ostatnich udowadnia, że nadzieje te były usprawiedliwione.

Budowa związków dwuazowych.

Badania konstytucyi ciał kilku lat ostatnich bogate były w niespodzianki. Zadania uważane za rozstrzygnięte stawały się znów aktualnemi, poglądy powszechnie uznawane, od kilku lub kilkunastu lat, okazywały braki lub nawet błędy zasadnicze. Podobny los przypadł w udziale teoryi budowy związków dwuazowych, które, jak wiadomo, odgrywają w technice, jako produkty pośrednie w syntezie wielkiej liczby barwików sztucznych, niezmiernie wielką rolę.

Reakcyę dwuazową (ob. str. 90) zawdzięczamy Griessowi[1]), który mistrzostwem swych prac wzbudził powszechny podziw u współczesnych. Pierwszym impulsem do wykrycia jej była inna reakcya, zauważona po raz pierwszy przez Piria[2]), mianowicie przemiana związków aminowych pierwszorzędowych zapomocą kwasu azotawego w związki hydroksylowe, np. przemiana kwasu asparaginowego w jabłkowy: $HO.OC.CH_2.CH.NH_2.CO.OH \rightarrow$ $\rightarrow HO.OC.CH_2.CH.OH.CO.OH$.

Reakcyą tą zainteresował się Kolbe, który stosując ją do pochodnych aminowych aromatycznych, wpadł na myśl, że związek hydroksylowy nie jest pierwszym wy-

---

[1]) Ann. **106**, 123 (1858).
[2]) Ann. **68**, 348 (1846).

tworem reakcyi, że w rzeczywistości przemiana jest więcej skomplikowaną. Griess z namowy Kolbego zajął się bliższem zbadaniem tej kwestyi.

Reakcya dwuazowa odbywa się, jak wiadomo (ob. str. 91), najłatwiej w roztworach rozcieńczonych (5—10%-wych) w obecności kwasów mineralnych, w temperaturach nizkich, w każdym razie nie powyżej 5°. Najczęściej operuje się bezpośrednio otrzymanymi roztworami. Pragnąc otrzymać dwuazowe ciała w stanie stałym operować można w roztworze alkoholowym, dwuazując zapomocą bezwodnika azotowego. Związki dwuazowe niektórych więcej skomplikowanych aminów, jak kwasu naftionowego, albo peri-amino-hydroksy-naftalinodwusulfonowego, są trudno rozpuszczalne w wodzie i dają się skutkiem tego wyosobnić łatwo. Większość ciał dwuazowych eksploduje w stanie stałym bardzo gwałtownie, a najniebezpieczniejszym pod tym względem jest azotan dwuazobenzolu. Badanie więc analityczne przedstawicieli tej grupy ciał było szczególnie uciążliwe i niebezpieczne. Z pomocą przyszła jednak reakcya, przez Griessa często stosowana, która umożliwiła stosunkowo łatwo oznaczenie składu tych ciał, mianowicie: rozkład dwuazozwiązków pod wpływem kwasów w wyższych temperaturach z wydzieleniem azotu, np.:

$$C_6H_5 . N_2 . NO_3 + H_2O = HNO_3 + N_2 + C_6H_5 . OH.$$

Z ilości wydzielonego azotu sądzić można o ilości atomów azotu, wchodzących w skład układu dwuazowego. Reakcya ta ma jednak większe jeszcze znaczenie z tego względu, że umożliwia podstawianie grupy aminowej przez grupę hydroksylową, przemiana, której prototypem była wyżej wspomniana przemiana kwasu asparaginowego w kwas jabłkowy.

Niemniej ciekawie zachowują się dwuazowe związki wobec stężonych związków chlorowcowodorowych.

W tym przypadku nie wytwarzają się ciała hydroksylowe, ale pochodne chlorowcowe węglowodorów. Donio-

słość tej reakcyi dla praktyki laboratoryjnej jest bardzo wielka, albowiem wstawianie grupy nitrowej, a pośrednio aminowej i dwuazowej, na miejsce wodoru węglowodoru zachodzi naogół znacznie łatwiej niż chlorowców. Schematycznie przemiany takie przedstawia się w sposób następujący:

$$C_6H_5 - N_2 - Cl + HJ = C_6H_5J + N_2 + HCl$$
$$C_6H_5 - N_2 - NO_3 + HCl = C_6H_5Cl + N_2 + HNO_3$$
$$C_6H_5 - N_2 - Cl + HBr = C_6H_5Br + N_2 + HCl$$

Trzeba jednak zauważyć, że w pierwotnej tej formie reakcya omawiana stosować się daje gładko tylko przy wytwarzaniu pochodnych jodu. Dla wytwarzania pochodnych, w których występuje chlor i brom, można ją było z dobrym rezultatem stosować dopiero po wynalezieniu pewnego ulepszenia przez Sandmeyera[1]). Badacz ten znalazł, że podstawianie grupy dwuazowej przez chlor lub brom uskutecznia się naogół bardzo łatwo w obecności chlorku lub bromku miedziawego. Przebieg reakcyi, korzystny w tych warunkach, tłumaczą przejściowem tworzeniem się podwójnych soli miedziawych w myśl następującego formułowania:

$$C_6H_5 - N = N - Cl + CH_2Cl_2 = C_6H_5 - \underset{\displaystyle CuCl}{\underset{|}{N}} - \underset{\displaystyle Cu - Cl}{\underset{|}{N}} - Cl$$
$$= C_6H_5 . Cl + N_2 + Cu_2Cl_2 .$$

Do otrzymania fluorowych pochodnych węglowodorów można także zastosować związki dwuazowe, w ten sposób, że kombinuje się je naprzód z piperydyną a wytworzone dwuazopiperydy rozkłada fluroowodorem, np.:

$$C_6H_5{-}N{:}N{-}Cl + NH{:}C_5H_{10} = HCl + C_6H_5{-}N{:}N{-}N{:}C_5H_{10}$$
$$C_6H_5 . N{:}N . N{:}C_5H_{10} + 2HFl = C_6H_5Fl + N_2 + C_5H_{10}NH . HFl$$

Ponieważ grupa CN zachowuje się najczęściej zupełnie analogicznie jak chlorowce, więc nie jest rzeczą

---

[1]) Ber. 17, 1633 (1884).

uderzającą, że reakcyę Sandmeyera można zastosować także do wytwarzania cyanków, z których potem otrzymuje się w znany sposób kwasy karbonowe.

Ale reakcyami temi bynajmniej nie wyczerpiemy całkowicie zastosowań związków dwuazowych. Pod wpływem alkoholi, odgrywających rolę czynników redukujących, podstawia się w nich grupa dwuazowa przez wodór, według ogólnego równania:

$$R - N_2 - Cl + C_2H_5 . OH = HCl + R . H + C_2H_4 . O + N_2.$$

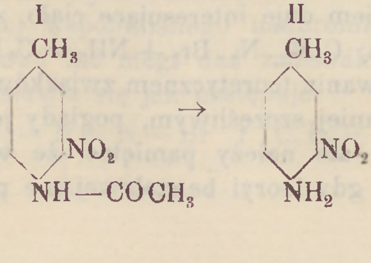
Zamiast alkoholi można w niektórych przypadkach użyć także chlorku cynawego, albo alkalicznych roztworów wodorotlenku cynawego. Wreszcie niekiedy zaleca się droga pośrednia, mianowicie przemiana dwuazowych związków w hydrazynowe i utlenienie ostatnich siarczanem miedziowym, lub chlorkiem żelazowym:

$$R - N_2 - Cl + 4H = R - NH . NH_2 . HCl$$

$$R - NH . NH_2 . HCl + 2CuSO_4 + H_2O = R . H + N_2 +$$
$$+ Cu_2O + 2H_2SO_4.$$

Podstawienie grupy dwuazowej przez wodór w rzeczonych warunkach niejednokrotnie odegrało ważną rolę przy otrzymaniu trudno dostępnych ciał. Przykładem klasycznym może być otrzymanie m-nitrotoluolu. Pochodne nitrowe orto i para toluolu otrzymuje się bezpośrednio przez nitracyę toluolu, meta zaś pochodna w tych warunkach nie powstaje wcale, otrzymuje się ją na drodze pośredniej. Punktem wyjścia jest p-toluidyna, która pod postacią acetylowej pochodnej daje przy nitracyi związek z grupą nitrową w pozycyi meta względem grupy metylowej (I):

I II



przez zmydlenie dochodzi się do nitrotoluidyny (II), z której, przez podstawienie grupy aminowej wodorem zapomocą wyżej wspomnianej reakcyi dwuazowej, dochodzimy wreszcie do m-nitrotoluolu.

Zwrócimy wreszcie uwagę na zastosowanie reakcyi dwuazowej do syntezy węglowodorów. Grupa dwuazowa podstawia się naogół dość łatwo przez rodniki węglowodorów, przy ogrzewaniu chlorków dwuazowych z odpowiednimi węglowodorami, szczególniej w obecności chlorku glinowego, np.:

$$C_6H_5 - N_2 - Cl + C_6H_5 = C_6H_5 . C_6H_5 + N_2 + HCl$$

przyczem wprawdzie nierzadko otrzymuje się jednocześnie chlorowane pochodne, skutkiem międzycząteczkowej przemiany chlorków dwuazowych:

$$C_6H_5 - N : N - Cl = C_6H_5 . Cl + N_2 .$$

Niemal wszystkie wspomiane przemiany znane już były Griessowi i pragnąc w zarysie dać pojęcie o nader wszechstronnem opracowaniu tej grupy ciał przez jej odkrywcę, musimy wspomnieć jeszcze o pewnych dziwacznych ciałach pochodnych, których badanie nie było obojętne dla sprawy budowy związków dwuazowych, które jednak zastosowań związków dwuazowych jako środków syntetycznych nie powiększają.

Mamy na myśli ciała, powstające przez działanie bromu na ciała dwuazowe. Dwuazobenzol daje z bromem t. zw. nadbromek dwuazobenzolu: $C_6H_5 . N_2Br_3$, który w temperaturach wyższych rozkłada się na azot, brom i bromobenzol: $C_6H_5 . Br_3 = C_6H_5Br + N_2 + Br_2$, a traktowany amoniakiem daje interesujące ciało, zwane imidem dwuazobenzolu: $C_6H_5 . N_2 . Br_3 + NH_3 = C_6H_5N_3$.

W traktowaniu teoretycznem związków dwuazowych był Griess mniej szczęśliwym, poglądy jego nigdy nie miały uznania, ale należy pamiętać, że wypowiedziane były w czasie, gdy teoryi benzolowej nie posiadano; tru-

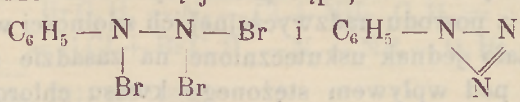
dno jednak pojąć przyczynę uporu, z jakim trzymał się pierwszych swych koncepcyj, błędność których wykazał niezbicie Kekulé. Griess upodobnił połączenia dwuazobenzolu z kwasami do soli zwykłych zasad organicznych. Ponieważ ostatnie formułowano przyjmując addycyę pomiędzy zasadą i kwasem, więc np. azotan dwuazobenzolu otrzymał wzór analogiczny: $C_6H_5 . NH_2 . HNO_3$ azotan aniliny, $C_6H_4 . N_2 . HNO_3$ azotan dwuazobenzolu.

Układ $C_6H_4N_2$ odgrywa więc tutaj rolę zasady organicznej i mógł powstać z aniliny przez podstawienie trzech atomów wodoru przez atom azotu, albo z benzolu przez podstawienie dwu atomów wodoru przez tyleż azotu.

Każdy z tych poglądów prowadził do dalszego przypuszczenia, że grupa N_2 łączy się z benzolem w dwu miejscach, których wzajemnego stosunku Griess nie był w stanie wyświetlić. Wystąpienie na widownię teoryi benzolowej i określonego pojęcia wartościowości, usunęło na zawsze pierwsze owe próby Griessa. Ponieważ azot jest trójwartościowym, więc dwa atomy azotu nie mogą, według Kekulégo, podstawić dwu atomów wodoru. Ponieważ dalej dwuazobenzolowe związki powstawać mogą z jednosubstytuowanych pochodnych benzolu, więc jest rzeczą prawdopodobną, że w najprostszych pochodnych, np. w benzolu, grupa dwuazowa zajmuje miejsce grupy aminowej, z której powstała, a w takim razie azotan dwuazobenzolu formułować należy tak:

$$C_6H_5 - N : N - NO_3.$$

Zrozumiemy wtedy dlaczego dwuazobenzolowe sole prowadzą, przy różnych ich przemianach, do jednosubstytuowanych pochodnych benzolu. W świetle tego poglądu budowa wyżej wspomnianego nadbromku i imidu, dla których Griess nie mógł dać zadawalniającego tłumaczenia, przedstawia się jak następuje:



O ile poglądy Kekulégo zdołały utrzymać się w świetle najnowszych badań zobaczymy później, tutaj zaś zwrócimy uwagę na tę okoliczność, że krytyka ówczesna, rozstrzygając pomiędzy poglądami Kekulégo i Griessa, przeoczyła spostrzeżenie znamienne, zrobione przez Griessa, lecz również przez niego nie wyzyskane należycie. Griess zauważył mianowicie, ku wielkiemu swemu zdziwieniu, że dwuazobenzol posiada nietylko własności zasadowe, ale także kwasowe, że wytwarza związki, które można uważać za sole prawdziwe. Azotan dwuazobenzolu traktowany wodzianem potasowym daje azotan potasowy i sól wodzianu dwuazobenzolowego, z której przez wymianę podwójną otrzymać można trudno rozpuszczalną sól srebrową:

$$C_6H_5 . N_2 . OH + AgNO_3 = HNO_3 + C_6H_5N_2 . OAg,$$

wreszcie przez działanie równocząsteczkowej ilości chlorowodoru na sól srebrową dojść można do wolnego dwuazobenzolu. Ostatni, formułowany przez Griessa przez wzór $C_6H_4N_2$, otrzymał od Kekulégo wzór $C_6H_4 . N_2 . . OH$.

Propozycye Kekulégo bardzo szybko znalazły zwolenników, tem bardziej, że wszelkie przemiany nowoodkrywanych ciał, nawet najwięcej skomplikowanych, przez niezmordowanego Griessa, tłumaczyły się zapomocą tych poglądów w niewymuszony sposób. Do szczególnie ciekawych nowych zdobyczy Griessa zaliczyć trzeba t. zw. dwuazoaminozwiązki, wytwarzające się przez działanie jednej cząsteczki kwasu azotawego na dwie cząsteczki pierwszorzędowej zasady:

$$2C_6H_5NH_2 + HNO_2 = 2H_2O + (C_6H_5)_2N_3H.$$

Analityczne zbadanie tych ciał przedstawiało wielkie trudności z powodu nadzwyczajnej ich zdolności wybuchowej, zostało jednak uskutecznione na zasadzie studyum rozkładu pod wpływem stężonego kwasu chlorowodoro-

wego. Dają one w tych warunkach zasadę pierwszorzędową azotu i chlorową pochodną węglowodoru[1]):

$$(C_6H_5)_2N_3H + HCl = C_6H_5Cl + N_2 + C_6H_5NH_2.$$

W myśl poglądów Kekulégo można było przeto ciału temu nadać wzór:

$$C_6H_5 - N:N - NH.C_6H_5$$

a powyższą przemianę formułować tak:

$$C_6H_5 - N:N - NH.C_6H_5$$

$$Cl - H$$

t. j., że przejściowym produktem rozkładu jest chlorek dwuazobenzolu, który wreszcie daje azot i chlorobenzol.

Badania dwuazoaminowych ciał dały jeden bardzo dziwny i interesujący rezultat. Ponieważ powstają one przez działanie związków dwuazowych na aminy, więc należało się spodziewać licznych izomerów, stosownie do wyboru zasady mającej ulegać dwuazowaniu i tej, na którą wytworzone połączenie dwuazowe ma działać. Jeżeli w równaniu ogólnem, tłumaczącem, według Kekulégo, powstawanie związków dwuazoaminowych:

$$R - N_2 - Cl + HNH - R = R - N_2 - NH - R + HCl$$

rodniki R nie są identyczne, to powinny powstać ciała odmienne, w myśl następujących dwu równań:

$$R - N_2 - Cl + HNH - R_1 = R - N_2 - NH - R_1 + HCl$$
$$R_1 - N_2 - Cl + HNH - R = R_1 - N_2 - NH - R + HCl$$

W przypadku konkretnym, jeżeli dwuazobenzol działa na bromoanilinę, powinno powstać ciało odmienne od produktu reakcyi dwuazo-bromobenzolu na anilinę:

$$C_6H_5 - N_2 - Cl + NH_2.C_6H_4Br = HCl + C_6H_5 - N_2 - NHC_6H_4Br$$

$$BrC_6H_4 - N_2 - Cl + NH_2.C_5H_5 =$$
$$= HCl + BrC_6H_4 - N_2 - NH - C_6H_5$$

---

1) Ann. 121, 257 (1862).

w rzeczywistości jednak otrzymuje się ciała identyczne[1]).

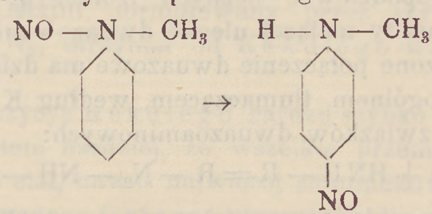
Mamy tu więc przypadek »tautomeryi«, zjawisko, które w chemii związków dwuazowych występuje często, utrudniając bardzo ostateczne rozstrzygnięcie zagadnienia budowy tych ciał.

Dwuazoaminowe połączenia przeobrażają się łatwo w aminoazowe związki:

$$C_6H_5 - N:N - NH - C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 - N:N - C_6H_4 - NH_2$$

jak to zauważył po raz pierwszy Kekulé[2]) przy ogrzewaniu ich z chlorkami zasad aromatycznych. Mamy tutaj międzycząsteczkową przemianę, która zdaje się być następstwem ogólnej tendencyi substytuentów grup aminowych (w tym przypadku grupy $C_6H_5 - N:N -$) do zamieniania miejsc z atomem wodoru rdzenia w pozycyi orto lub para.

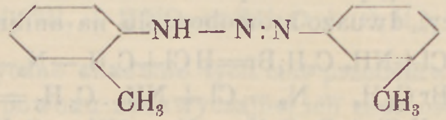
Analogiczną przemianą jest np. tworzenie się p-nitrozometyloaniliny z odpowiedniego nitrozoaminu:



albo przemiana hydrazobenzolu w benzydynę (ob. str. 115):

$$C_6H_5 - NH - NH - C_6H_5 \rightarrow NH_2 - C_6H_4 - C_6H_4 - NH_2$$

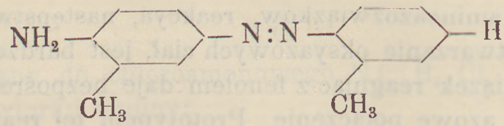
Przemiana dwuazoaminowych ciał prowadzi zawsze do para-amino-azowych, o ile tylko pozycya para jest wolną; związek budowy:



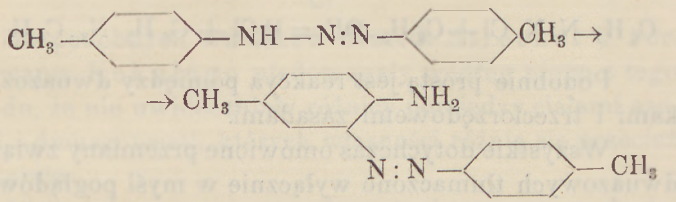
[1]) Ber. 7, 1618 (1874).

[2]) Zeitschr. Chem. 1866, 689.

otrzymany z o-toluidyny przeobraża się w:



W razie gdy para pozycya jest zajętą otrzymuje się orto-amino-azo związki:



W nowszych czasach poznano szereg faktów, które potwierdzają w zupełności pogląd Kekulégo na budowę związków dwuazoaminowych. Dwuazoaminobenzol można mianowicie otrzymać także przez działanie zasad pierwszorzędowych na nitrozowe połączenia acylowych pochodnych zasad pierwszorzędowych[1]):

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle NO}{\underset{|}{N}}-CO.CH_3+H_2N.C_6H_5=C_6H_5-NH.N:N-C_6H_5+$$
$$+CH_3.COOH$$

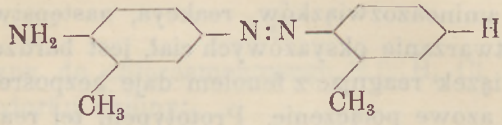
reakcya, która tłumaczy się najlepiej przyjmując wzór Kekulégo, a wreszcie można też stwierdzić obecność grupy imidowej bezpośrednio, zapomocą odpowiednich na nią odczynników. Bezwodnik octowy wytwarza z dwuazominobenzolu, rozpuszczonego w eterze absolutnym, acetylowe połączenie $C_6H_5.N:-N(COCH_3).C_6H_5$, a izocyanian fenilowy daje złożony mocznik[2]):

$$C_6H_5-N:N-\underset{\displaystyle CO-NH.C_6H_5}{\underset{|}{N}}-C_6H_5$$

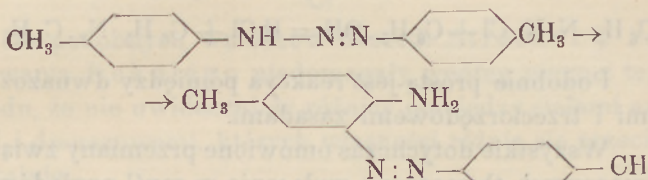
[1]) Ber. 27, 656 (1894).

[2]) Ber. 21, 2559 (1887); 24, 4157 (1890).

otrzymany z o-toluidyny przeobraża się w:



W razie gdy para pozycya jest zajętą otrzymuje się orto-amino-azo związki:



W nowszych czasach poznano szereg faktów, które potwierdzają w zupełności pogląd Kekulégo na budowę związków dwuazoaminowych. Dwuazoaminobenzol można mianowicie otrzymać także przez działanie zasad pierwszorzędowych na nitrozowe połączenia acylowych pochodnych zasad pierwszorzędowych[1]):

$$C_6H_5 - \underset{\displaystyle NO}{\underset{|}{N}} - CO.CH_3 + H_2N.C_6H_5 = C_6H_5 - NH.N:N - C_6H_5 + \\ + CH_3.COOH$$

reakcya, która tłumaczy się najlepiej przyjmując wzór Kekulégo, a wreszcie można też stwierdzić obecność grupy imidowej bezpośrednio, zapomocą odpowiednich na nią odczynników. Bezwodnik octowy wytwarza z dwuazominobenzolu, rozpuszczonego w eterze absolutnym, acetylowe połączenie $C_6H_5.N:-N(CO\,CH_3).C_6H_5$, a izocyanian fenilowy daje złożony mocznik[2]):

$$C_6H_5 - N:N - \underset{\displaystyle CO - NH.C_6H_5}{\underset{|}{N}} - C_6H_5$$

---

[1]) Ber. 27, 656 (1894).

[2]) Ber. 21, 2559 (1887); 24, 4157 (1890).

W przeciwstawieniu do dość zawiłej reakcyi, prowadzącej do aminoazozwiązków, reakcya, następstwem której jest wytwarzanie oksyazowych ciał, jest bardzo prostą: dwuazozwiązek reagując z fenolem daje bezpośrednio odpowiednie azowe połączenie. Prototypem tej reakcyi jest powstawanie p-hydroksy-azobenzolu z chlorku dwuazobenzolu i fenolu w rozstworze alkalicznym:

$$C_6H_5.N:N.Cl + C_6H_5.OH = HCl + C_6H_5.N_2.C_6H_4OH$$

Podobnie prostą jest reakcya pomiędzy dwuazozwiązkami i trzeciorzędowemi zasadami.

Wszystkie dotychczas omówione przemiany związków dwuazowych tłumaczono wyłącznie w myśl poglądów Kekulégo, nie zwracano uwagi na protest ze strony Blomstranda[1]), który już w roku 1875 wskazał na zasadnicze braki pomysłów niemieckiego badacza. Reakcya dwuazowa i połączona z nią azowa, która stawała się z dnia na dzień ważniejszą z powodu zastosowań technicznych, obejmowana w głównych zarysach przez teoryę Kekulégo, absorbowała chemików tak bardzo, że do roztrząsania finezyj teoretycznych czasu nie było. Dziś wiemy, że protesty Blomstranda były słuszne, że Kekulé pojmował chemię związków duazowych zbyt formalistycznie. Badacz szwecki zwracał uwagę na to, że wzór Kekulégo nie harmonizuje z własnościami połączeń dwuazozwiązków z kwasami. Są to ciała, jak wiemy, o charakterze soli.

Gdyby Kekulé miał słuszność, w takim razie w związkach dwuazowych mielibyśmy jedynych przedstawicieli zasad, w których charakter zasadowy powoduje się przez trójwartościowy atom azotu, w przeciwstawieniu do zasad amonowych, zawierających azot pięciowartościowy. Pragnąc w tej mierze ujednostajnić poglądy, Blomstrand zaproponował dla chlorku dwuazobenzolu wzór:

---

[1]) Ber. 8, 51 (1875).

$$C_6H_5-\underset{\underset{Cl}{|}}{N}\equiv N,$$

analogiczny do chloroamonowego $N\equiv H_4.Cl$, lub wzoru chlorowodorku aniliny:

$$C_6H_5-\underset{\underset{Cl}{|}}{N}\equiv H_3$$

Do podobnych wniosków doszedł Strecker[1]). Formułowania Kekulégo niedomagały według niego z tego powodu, że nie uwidaczniały różnicy pomiędzy ciałami azowemi i dwuazowemi, których własności różnią się przecież radykalnie.

Atoli, jak zaznaczono, głosy te krytyczne posłuchu nie znalazły, tembardziej, że Kekulému z pomocą przyszedł Fischer[2]). Badacz ten znalazł, że przez działanie chlorku dwuazobenzolu na siarczyn sodowy obojętny wytwarza się sól sodowa kwasu sulfonowego dwuazobenzolu. Reakcyę tę formułowano tak:

$$C_6H_5.N_2.Cl+K_2SO_3=KCl+C_6H_5-N_2-SO_3K.$$

Stosując zaś w powyższej reakcyi, zamiast siarczynu obojętnego, siarczyn kwaśny, otrzymano kw. sulfonowy fenilohydrazynowy:

$$C_6H_5.N_2Cl+2KHSO_3+H_2O=$$
$$=C_6H_5.NH.NHSO_3K+KCl+H_2SO_4$$

Pierwsza sól, zwana później także Fischerowską, stoi w takim stosunku do drugiej, zwanej solą Streckera, jak to wyrażają wzory, gdyż pierwszą można otrzymać przez utlenienie drugiej, a tą ostatnią przez redukcyę pierwszej. Sól Fischera rozszczepia się pod wpływem środków hydrolitycznych (kwasu solnego) na kwaśny siarczyn sodowy i chlorek dwuazobenzolu:

$$C_6H_5.NH.NH.SO_3K+H_2O=C_6H_5.NH.NH_2+KHSO_4$$

---

[1]) Ber. 4, 786 (1871).

[2]) Ann. 190, 73 (1877).

Z faktów tych Fischer skorzystał, ażeby zabrać głos w sprawie budowy dwuazozwiązków. Ideą przewodnią było porównanie interpretacyj powyżej wspomnianych przemian zapomocą dwu walczących poglądów, w związku z wypływającą z nich konstytucyą fenilohydrazynu. Mamy następujący szereg wzorów:

	Kekulé	Blomstrand
sulfonowy kw. dwuazobenzolu	$C_6H_5.N:N-SO_3K$	$C_6H_5-\underset{\underset{\displaystyle N}{\vert\vert\vert}}{N}-SO_3K$
sulfonowy kw. fenilohydrazynowy	$C_6H_5.NH.NH.SO_3K$	$C_6H_5-\underset{\underset{\displaystyle NH}{\vert\vert}}{NH}-SO_3K$
fenilohydrazyn	$C_6H_5.NH.NH_2$	$C_6H_5-\underset{\underset{\displaystyle NH}{\vert\vert}}{NH_2}$

Któryż z otrzymanych w ten sposób wzorów fenilohydrazynu jest słuszny? Fischer wypowiedział się bezwzględnie za pierwszym, $C_6H_5.NH.NH_2$, gyż niesymetryczne alkilowane fenilohydrazyny, powstające przez redukcyę nitrozozwiązków drugorzędowych aminów, t. zw. nitrozaminów, których wzór na mocy przebiegu ich syntezy w samej rzeczy nie ulega wątpliwości, zachowują się zupełnie analogicznie jak fenilohydrazyn, a więc ciała te muszą posiadać budowę analogiczną. (Ob. str. 90). Zwycięstwo to poglądów Kekulégo nie było długotrwałe. W dziesięć lat po ogłoszeniu prac Fischera, które zdawały się mieć moc dowodną niezbitą, walka rozpoczęła się na nowo i zaabsorbowała nietylko szereg pracowni, biorących bezpośredni udział w zapasach, lecz cały świat naukowy chemiczny. Walka ta oddała zaiste wielkie korzyści chemii, albowiem wykazała niezbicie, że problematy konstytucyjne są naogół znacznie więcej skomplikowane niż się to wydaje, że chcąc problematy niektóre zgłębić

rzeczywiście, jednostronność w stosowaniu metod musi być wykluczoną.

Na braki wzoru Kekulégo w nowszych czasach zwrócił po raz pierwszy uwagę Pechmann[1]). Znalazł on, że wodzian dwuazobenzolu w niektórych razach reaguje w myśl wzoru nitrozaminowego, $C_6H_5.NH.NO$, albowiem tylko zapomocą niego można wytłumaczyć w sposób niewymuszony konstytucyę ciał, które powstają przez działanie wodzianu dwuazobenzolu na pewne związki szeregu alifatycznego, a które przez pewien czas, uważano za azozwiązki, np.:

$$\begin{array}{l} CH_3.CO-\underset{\displaystyle |}{C}H-COOC_6H_5 \\ \qquad\quad N=N.C_6H_5 \end{array}$$

W rzeczywistości ciała te, jak to wykazały prace Jappa i Klingemanna[2]) należy zaliczyć do hydrazonów:

$$\begin{array}{l} CH_3.CO-\underset{\displaystyle \|}{C}-COOC_6H_5 \\ \qquad\quad N-NH.C_6H_5 \end{array}$$

Tworzenie się takiego związku z wodzianu dwuazobenzolu tłumaczy się najłatwiej, jeżeli ciału temu nadamy wzór nitrozaminowy:

$$\begin{array}{l} CH_3.CO-CH_2 \\ \qquad\qquad | \\ C_2H_5O-CO \end{array} + ON.NH.C_6H_5 = \begin{array}{l} CH_3-CO-C=N.NH.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad COOC_6H_5 \end{array} + H_2O$$

Pogląd ten znalazł też niebawem poparcie przez zupełnie inną reakcyę. Pechmann[3]) i, niezależnie od niego, Wohl[4]) znaleźli, że wodzian dwuazobenzolu, traktowany chlorkiem benzoilu, daje nitrozo-benzanilid, fakt, który har-

[1]) Ber. **21**, 11 (1888).
[2]) Ann. **247**, 190 (1888).
[3]) Ber. **25**, 3199 (1892).
[4]) Ber. **25**, 3631 (1892).

monizuje jak najlepiej z wzorem nitrozaminowym wodzianu dwuazobenzolu:

$$C_6H_5.NH.NO + Cl.CO.C_6H_5 =$$
$$= C_6H_5.N(CO.C_6H_5).NO + HCl$$

Szanse nowego tego wzoru wzrosły jeszcze bardziej, gdy w kilka lat po pracach Pechmanna i Wohla opublikował Bamberger[1]) wraz z swymi uczniami szereg prac nad utlenianiem wodzianu dwuazobenzolu. Otrzymano przytem ciało składu $C_6H_6N_2O_2$, któremu ze względu na reakcye jego należało nadać wzór $C_6H_5.NH.NO_2$, t. j., że uważano je za anilid kwasu azotowego i przeto nazwano fenilonitraminem (przez pewien czas stosowano też nazwę: kwas dwuazobenzolowy). Za wzorem powyższym przemawiał przedewszystkiem fakt, że fenilonitramin przekształca się pod wpływem kwasów mineralnych nader łatwo w orto- i paranitroanilinę, że sól sodowa fenilonitraminu traktowana jodkiem metylu daje eter metylowy, który pod wpływem kwasów również ulega przekształceniu, dając orto- i paranitrometyloanilinę i wreszcie, że fenilonitramin, poddany redukcyi, daje z łatwością fenilohydrazyn.

Spostrzeżenia te wywołały oczywiście wielkie zainteresowanie i spowodowały, że zaciekawienie związkami dwuazowymi, które było nieco zmalało, wzrosło na nowo. Losy gotowały jednak jeszcze większe niespodziaki, które zapoczątkowały tym razem nie pracownie uniwersyteckie lecz fabryczne. Schmidt i Schraube[1]), chemicy Badeńskiej fabryki barwików, zauważyli, że zwykły wodzian dwuazobenzolu, otrzymany przez działanie rozcieńczonych roztworów wodzianów alkalicznych na chlorek, przeobraża się pod wpływem stężonych alkalij w ciało nowe, którego własności różnią się zasadniczo od własności wodzianu dwuazobenzolu.

---

[1]) Br. 26, 471 (1893).
[1]) Ber. 27, 514 (1894).

Przemianę tę badano szczególnie dokładnie w przypadku chlorku dwuazo-para-nitrobenzolu. Para-nitro-anilinę, względnie pochodną jej dwuazową, stosuje się na wielką skalę do wytwarzania bardzo trwałych zabarwień czerwonych przez kombinacyę z β-naftolem na włóknie bawełnianem. Farbiarze, przyznający zresztą wielkie zalety wytworzonemu zabarwieniu, nie odnosili się początkowo przychylnie do tego procederu. Wytwarzanie związku dwuazowego w farbiarni wydawało się im zbyt uciążliwem, skutkiem czego chemicy pragnęli uprościć manipulacyę i starali się o dostarczanie takiego produktu, któryby nie potrzebował przechodzić przez proces dwuazowania w rękach farbiarza. Ze względu na nietrwałość związków dwuazowych zamiary te nie miały widoków powodzenia, dopiero odkrycie Schmidta i Schraubego zdawało się zagadnienie to trudne i technicznie ważne rozwiązać z łatwością. Pochodna dwuazowa p-nitraniliny przemienia się pod wpływem stężonych alkalij w ciało inne, pewną sól trwałą, niewybuchającą, dającą się z łatwością transportować, która jako taka nie wchodzi w reakcyę z komponentami barwików azowych, która jednak pod wpływem kwasów mineralnych przeobraża się szybko w zwykły dwuazo-p-nitrobenzol, dający w sposób normalny barwiki. Przeobrażenie, jakie tutaj zachodzi, tłumaczyli wspomniani chemicy zwykłą izomeryzacyą w myśl następujących wzorów:

$$NO_2 . C_6H_4 . N_2 . Cl + 2\,NaOH\,(\text{rozcieńczony}) =$$
$$= NO_2 . C_6H_4 . N_2 . ONa + NaCl + H_2O$$

$$NO_2 . C_6H_4 . N_2 . ONa + NaOH\,(\text{stężony}) \rightarrow$$
$$\rightarrow NO_2 . C_6H_4 . N . Na - NO$$

t. j. przyjmowali, że chlorek dwuazo-nitrobenzolu przeobraża się naprzód w sól sodową zwykłego dwuazo-nitrobenzolu, która pod wpływem stężonego ługu przeobraża się w sól p-nitrofenilonitrozaminu $NO_2 . C_6H_4 . NH . NO$. Ostatni można

otrzymać z jego soli przez działanie kwasów mineralnych. Jest on znacznie trwalszy niż wodzian normalny dwuazonitrobenzolu i trudno rozpuszczalny w wodzie; nazywano go także izo-dwuazo-para-nitrobenzolem. Za wzorem tym przemawia szereg faktów. Sól sodowa nitrofenilonitrozaminu daje z jodkiem metylu nitro-fenilo-metylonitrozamin, identyczny z produktem nitrozowania para-nitro-metyloaniliny: $NO_2 . C_6 H_4 N . CH_3 . NO$.

Pod wpływem środków utleniających nitrofenilonitrozamin przeistacza się, podobnie jak fenilonitrozamin, niemal ilościowo w odpowiednie nitraminy, podczas gdy normalne związki dwuazowe, jak to wykazał Bamberger, utlenieniu w tym kierunku ulegają z trudnością. Fakt ten tłumaczy się według ostatnio wspomnianego badacza analogią wzorów tych dwu ciał: $C_6 H_5 . NH . NO$ fenilonitrozamin, $C_6 H_5 . NH . NO_2$ fenilonitramin. Odkryto wprawdzie także fakt, który z poglądami tymi w zgodzie nie jest, mianowicie, że sól srebrowa fenilonitrozaminu nie daje eteru azotowego, lecz tlenowy $C_6 H_5 . N:N . OCH_3$ [1]), co tłumaczono jednak poprostu tautomeryą izodwuazozwiązków.

Sprawa budowy związków dwuazowych stawała się więc coraz więcej zawiłą; stan jej po opublikowaniu wspomnianych prac nad nitrozaminami można scharakteryzować tak: Normalne związki dwuazowe, otrzymane przez działanie kwasu azotawego na aminy pierwszorzędowe, posiadają wzór $R . N_2 . OH$ i reagują zazwyczaj w myśl tego wzoru. Niekiedy są one zdolne do reakcyi w myśl wzoru tautomerycznego $R . NH . NO$, i prowadzą wtedy do hydrazonów, przyczem nie wyklucza się jednak możliwości, że powstawanie hydrazonów jest następstwem międzycząsteczkowej przemiany ciał dwuazowych, wytworzonych w pierwszem stadyum przemiany. Przez działanie stężonych alkalij normalne związki dwuazowe przeobrażają się

---

[1]) Pechmann i Frobenius. Ber. 27, 672 (1894).

w izodwuazozwiązki, czyli nitrozaminy, z których przez działanie kwasów mineralnych odtwarzają się normalne dwuazowe związki. Nitrozaminy reagują zresztą w myśl wzoru dwuazowego, na podobieństwo ciał tautomerycznych. Chemia więc tych ciał rozwijała się zwykłym trybem i na razie zadawalniała większość badaczów. Harmonię tę niebawem jednak zakłócono. Hantzsch [1]), który działalności na tem polu chemii organicznej przypatrywał się początkowo w milczeniu, niebiorący eksperymentalnie udziału w badaniach, w pracy, mającej charakter »pioruna z jasnego nieba«, uderzył w gmach tak mozolnie, pracowicie i inteligentnie zbudowany. W obozie poprzedników zawrzało jak w ulu, rozpoczęła się walka, która zaciętością swoją przypomina wiekopomny spór Bertholeta i Proosta, aczkolwiek razić musiała zarówno powierzchownością niektórych spostrzeżeń, jak zbytnią gwałtownością walczących. Hantzsch w owe czasy był pod wrażeniem zwycięstw swoich na polu chemii oksimów, uderzyła go analogia zjawisk spostrzeżonych w tej dziedzinie i w zakresie związków dwuazowych i wypowiedział bardzo stanowczo zdanie, że stosunek normalnych do izodwuazozwiązków nie jest takim, jakim przedstawia go Bamberger, ale ma przyczynę w różnem przestrzeniowem ugrupowaniu atomów; że związki te posiadają identyczną strukturę lecz odmienną konfiguracyę. Twierdzenie to, przyznać trzeba, miało cechy gołosłowności i tej może okoliczności przypisać należy silną reakcyę ze strony twórcy poprzednich poglądów, który wnioski swoje starał się zawsze popierać eksperymentem. Na pozytywną pracę nie dał jednak Hantzsch czekać zbyt długo i sądzimy, że dziś większość skłania się do poglądów tego uczonego, który w szeregu prac świetnie pomyślanych starał się poglądy swe udowodnić eksperymentalnie. Tym nie mniej jednak niepodobna zapominać o zasługach Bamber-

[1]) Ber. 27, 1072, (1894).

gera, którego bezwzględna krytyka działała na podobieństwo hamulca u rydwana, zbyt lekkomyślnie początkowo kierowanego przez Hantzscha.

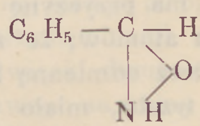
Badacz ten formułuje stosunek normalnych dwuazowych ciał do izodwuazowych zapomocą następujących wzorów:

$C_6H_5 - N$ $\Vert$ $HO - N$	$C_6H_5 - N$ $\Vert$ $N - OH$
normalny wodzian dwuazobenzolu albo »syn«-wodzian dwuazobenzolu	izo-wodzian dwuazobenzolu albo »anti«-wodzian dwuazobenzolu

które są zupełnie analogiczne do wzorów przestrzeniowych oksimów izomerycznych:

$C_6H_5 - C - H$ $\Vert$ $HO - N$	$C_6H_5 - C - H$ $\Vert$ $N - OH$
»anti«-benzaldoksim	»syn«-benzaldoksim.

Podobieństwo to jest zresztą, według Hantzscha, nietylko formalne. Analogicznie, jak antioksimy wytwarzają etery azotowe, odpowiadające formie tautomerycznej:



tak też »anti«-dwuazowe układy prowadzą do eterów typu nitrozaminowego:

$$C_6H_5 - N - R.$$
$$|$$
$$NO$$

Oznaczenie konfiguracyi dwuazozwiązków starał się Hantzsch przeprowadzić w sposób podobny jak u oksimów. Do gładkich międzycząsteczkowych rozkładów są według niego zdolne tylko »syn« odmiany:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - N \\ \quad\quad\;\; \| \\ \;\; Cl - N \end{array} = N_2 + C_6H_5 . Cl$$

»Anti« dwuazowe związki mają natomiast tendencyę do wytwarzania przy rozkładzie dwu cząsteczek, zawierających azot:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - N \\ \quad\quad\;\; \| \\ \quad\quad N - OH \end{array} + O = C_6H_5 - NO + NOH$$

Najważniejszą jednak metodą oznaczania konfiguracyj w tym razie jest badanie zdolności wytwarzania przez obie odmiany barwików azowych. Znamy szereg t. zw. bezwodników związków dwuazowych, które z łatwością wytwarzają z odpowiedniemi komponentami barwiki. Konstytucya ich i konfiguracya odzwierciadla się we wzorach:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - N \\ \;\; | \qquad\;\; \| \\ SO_3 \;-\; N \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} NO_2 . C_6H_3 - N \\ \qquad\quad\;\;\; | \qquad \| \\ \qquad\quad\;\; O \;-\; N \end{array}$$

bezwodnik kw. dwuazobenzolosulfonowego — bezwodnik dwuazonitrofenolu

a zgodnie z tem inne normalne związki dwuazowe, dające barwiki, muszą mieć budowę analogiczną, t. j. należeć do szeregu »syn«. A więc przemiana »syn« związku, początkowo wytwarzającego barwiki azowe, lecz tracącego tę własność pod wpływem ługu, jest przemianą stereochemiczną, odpowiadającą następującemu schematowi:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - N \\ \quad\quad\;\; \| \\ HO - N \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 - N \\ \quad\quad\;\; \| \\ \quad\quad N - OH \end{array}$$

gdyż »anti«-dwuazowe związki albo wcale nie wytwarzają barwików, albo dają je tylko z trudnością.

Poza powyższymi poglądami, niepopartymi zresztą przez żadne rzeczowe dowody, Hantzsch przytoczył tylko dwa nowe spostrzeżenia, które uważał za dowód

swej hipotezy. Otrzymał mianowicie sól potasową kwasu benzolodwuazosulfonowego, odmienną od soli Streckera, która w przeciwstawieniu do ostatniej daje z fenolami w alkalicznym rozstworze barwiki. Związek ten należy według Hantzscha do szeregu »syn« związków i formułuje się tak:

$$\begin{matrix} C_6H_5 - N \\ \| \\ KO_3S - N \end{matrix}$$

podczas gdy sól Streckera należy do szeregu »anti«.

Oprócz tego podał Hantzsch[1]), że otrzymał dwuazoaminobenzol, odmienny od odkrytego przez Griessa, a izomerya obu miała także polegać na różnym przestrzeniowym układzie atomów, w myśl schematów:

$$\begin{matrix} C_6H_5 - N \\ \| \\ C_6H_5NH - N \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_5 - N \\ \| \\ N - NH.C_6H_5 \end{matrix}$$

»syn« dwuazoaminobenzol »anti«-dwuazoaminobenzol.

Dwa te w istocie nowe przyczynki eksperyementalne nie miały jednak charakteru dowodów tej miary, jaką im przypisywał Hantzsch. Bamberger[2]) wskazał mianowicie na to, że nowoodkrytą sól można formułować: $C_6H_5.N:N - O - SO_2K$ i tem tłumaczyć różne zachowanie się jej w porównaniu z solą Streckera i wogóle energicznie zaprotestował przeciwko gołosłowności wywodów Hantzscha, tem bardziej, że wykazał, iż domniemany nowy dwuazoaminobenzol w rzeczywistości nie istnieje. Otrzymane przez Hantzscha ciało okazało się identycznem z bis-dwuazobenzoloanilidem $(C_6H_5N_2)_2.NC_6H_5$, opisanym dawniej przez Pechmanna.

Bamberger jednak niebawem sam opuścił[3]) dawniej zajmowane stanowisko, nie dając żadnych rzeczowych po-

---

[1]) Ber. 27, 1857 (1894).
[2]) Ber. 27, 2582 (1894).
[3]) Ber. 28, 242, 444 (1895).

wodów tej zmiany w zapatrywaniach. Przypuszcza on teraz, że normalne dwuazozwiązki należy formułować tak, jak to proponował Blomstrand (ob. wyżej) t. j. przyjmować pięciowartościowy atom azotu w układzie dwuazowym, a izodwuazozwiązki według schematu Kekulégo oddawna powszechnie używanego. Układ $C_6H_5-\overset{|}{N}\equiv N$ Bamberger proponuje nazywać feniloazonem a $C_6H_5-N:N-$ układem feniloazo.

Stanowisko Hantzscha tymczasem pozostawało bez zmiany, stereochemia związków dwuazowych nie ulegała według niego wątpliwości i pogląd ten popierał nowemi spostrzeżeniami. Udało mu się otrzymać dwie odmiany dwuazocyanków p-chlorobenzolu, których zachowanie się odmienne tłumaczył różnicą w konfiguracyi[1]). Własności fizyczne tych dwu odmian różnią się mało od siebie, lecz stopień trwałości jest bardzo różny. Odmiana nietrwała jest pierwszym wytworem reakcyi:

$$R-N_2-Cl+KCN=R-N_2-CN+KCl$$

i przeobraża się bardzo szybko, spontanicznie, w odmianę trwalszą. Przemiana ta odbywa się nawet w stanie stałym, a szczególnie w roztworze wyskokowym. Odmiana małotrwała wytwarza się wogóle tylko wtedy, gdy wspomniana wyżej reakcya odbywa się znacznie poniżej 0^0. Już owo łatwe przeobrażanie się jednej odmiany w drugą przemawia, według Hantzscha, za tem, że mamy do czynienia z przestrzeniowymi izomerami. Z tego też powodu w reakcyach gwałtownych obie odmiany zachowują się identycznie, odróżniają się natomiast zasadniczo w zachowaniu się względem fenoli w roztworze alkalicznym, mianowicie tylko odmiana nietrwała wytwarza z łatwością barwiki. Ciała te zachowują się więc zupełnie analogicznie jak izomeryczne sole potasowe kwasów benzolodwuazosulfo-

[1]) Ber. 28, 666 (1895).

nowych i jak wodzian normalny dwuazobenzolu, w porównaniu z wodzianem izodwuazobenzolu, lecz podczas gdy dla ciał ostatnich można było dyskutować jeszcze inne wzory niż te które podał Hantzsch, to dla izomerycznych cyanków są, według tego autora, dopuszczalne jedynie wzory, zawierające układ N : N . CN.

Możnaby wprawdzie w pierwszej chwili przypuścić, że jedno z nich zawiera układ w myśl hipotezy Blomstranda:

$$\begin{array}{l} -\mathrm{N}\equiv\mathrm{N}, \\ \;\;| \\ \;\mathrm{CN} \end{array}$$

lecz możliwość tę wyklucza Hantzsch na zasadzie następujących rozważań, które, jak zobaczymy, spowodowały później jednak pewną zmianę w poglądach Hantzscha. Zwrócił on uwagę na to, że ciała z układem:

$$\begin{array}{l} -\mathrm{N}\equiv\mathrm{N} \\ \;\;| \\ \;\mathrm{CN} \end{array}$$

muszą posiadać charakter prawdziwych cyanków amonowych, a więc taki sam jak np. cyanek czworometyloamonu:

$$\begin{array}{l} \mathrm{N}\equiv(\mathrm{CH_3})_4, \\ | \\ \mathrm{CN} \end{array}$$

albo wreszcie cyanek potasowy. Cyanek czworometyloamonu zachowuje się rzeczywiście jak prawdziwy cyanek metalowy, rozpuszcza się w wodzie, nie rozpuszcza się w organicznych płynach, rozkłada się bezwodnikiem węglowym. W przeciwstawieniu do tego cyanki dwuazobenzolu zachowują się całkiem odmiennie, są one nierozpuszczalne w wodzie, łatwo rozpuszczalne w organicznych płynach obojętnych, nie rozkładają się pod wpływem CO_2 a więc nie wydzielają kw. pruskiego. Oba cyanki posiadają raczej własności prawdziwych »organicznych« cyanków i jednocześnie związków dwuazowych, z pewnemi

cechami związków azowych, dzięki zawartości układu C—N:N—C (są one zabarwione na żółto). Co się tyczy konfiguracyi tych cyanków, to Hantzsch nadaje odmianie zmiennej schemat »syn«-związków, a odmianie trwałej »anti«-związków:

$$\begin{array}{ccc} Cl-C_6H_4-N & & Cl-C_6H_4-N \\ \| & \text{i} & \| \\ CN-N & & N-CN. \end{array}$$

Wzory te harmonizują z zachowaniem się chemicznem obu odmian. Odmiana zmienna (syn-związek) rozkłada się łatwo na azot i chlorobenzonitryl:

$$\begin{array}{ccc} Cl-C_6H_4-N & & Cl-C_6H_4 \\ \| & = N_2 + & | \\ CN-N & & CN \end{array}$$

podczas gdy odmiana trwała reakcyi tej nie daje. Podobnie też pierwsza, jak wszystkie »syn«-dwuazozwiązki, łączy się z fenolami wytwarzając barwiki, trwała zachowuje się biernie.

Następną pracę poświęca Hantzsch[1]) szczegółowej krytyce wzoru Blomstranda i — przechodzi nad nim do porządku dziennego. Nie na długo jednak. W pracy p. t. związki dwuazonowe i normalne związki dwuazowe[2]) wypowiedział Hantzsch następujące twierdzenia, które oznaczały zasadniczy zwrot w zapatrywaniach tego badacza.

I. Związki uważane dotychczas za normalne dwuazowe należy podzielić na dwie zasadniczo odmienne grupy, które różnią się odmienną budową rodnika dwuazowego $C_6H_5-N_2$.

a) Sole dwuazobenzolu z kwasami tlenowymi zbudowane są w myśl typu związków amonowych, jak to utrzymywał Blomstrand, zawierają więc układ:

---

1) Ber. 28, 676 (1895).

1) Ber. 28, 1734 (1895).

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - N - \\ \qquad\quad \;\; ||| \;, \\ \qquad\quad \;\; N \end{array}$$

który jest analogiem amonu, względnie »złożonego metalu potasowego«, otrzymujący nazwę układu dwuazonowego, związki jego — soli dwuazonowych. Wodne roztwory chlorowcowych połączeń dwuazowych zachowują się zupełnie analogicznie t. j. zawierają chlorki dwuazonowe, bromki dwuazonowe i t. d.

b) Sole metalowe, kwasy sulfonowe i cyanki t. zw. normalnego dwuazowego szeregu, zbudowane są według typu $R - N : N - X$, t. j. posiadają charakter ciał azowych względnie oksimowych, zawierają więc prawdziwy układ dwuazowy. Ciała te występują w dwu formach przestrzeniowo izomerycznych.

II. Sole dwuazonowe przemieniają się nader łatwo, a pod wpływem alkalij (jonów hydroksylowych) natychmiast, w układy syn-dwuazowe, zwane także normalnymi dwuazozwiązkami:

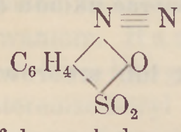
$$\begin{array}{l} C_6H_5 - N - X \\ \qquad\quad ||| \\ \qquad\quad N \end{array} + \begin{array}{c} Na \\ | \\ OH \end{array} = \begin{array}{r} C_6H_5 - N \\ || \\ OH - N \end{array} + NaX$$

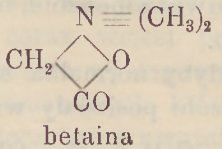
Według tego schematu z azotanu benzolodwuazonu wytwarza się przez działanie KOH — sól potasowa dwuazobenzolu, przez siarczyn sodowy sól kwasu syn-benzolodwuazosulfonowego, przez cyanek potasu cyanek syndwuazobenzolu. Przemiana odwrotna uskutecznia się przez kwasy.

III. Typowy rozkład dwuazowy: $C_6H_5 - N_2 - R = C_6H_5R + N_2$ odbywa się bezpośrednio tylko w przypadku syn-związków, związki dwuazonowe ulegają naprzód przemianie spontanicznej w tamte.

IV. Związki dwuazowe pierścieniowe zbudowane są zupełnie analogicznie. Stosownie do rodnika istnieją wewnętrzne bezwodniki typu dwuazonowego, które można

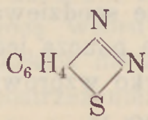
porównać z betainami i które można uważać jako »wewnętrzne sole dwuazonowe«, np.:

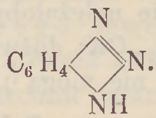




kw. sulfobenzolodwuazonowy betaina

Oprócz tego istnieją bezwodniki typu syndwuazowego, cykloweʼ siarczki syndwuazowe i t. p.:





azimidobenzol

V. Zarówno niektóre sole typu dwuazonowego, jak i haloidki typu »syn« zdolne są do wytwarzania soli podwójnych z solami ciężkich metali. Dwie te kategorye ciał różnią się bardzo od siebie. Związki podwójne pierwszego rodzaju są bezbarwne, trwałe, drugiego zaś — barwne, nietrwałe, zgodnie z wzorami:

$$C_6H_5 - \underset{\underset{N}{|||}}{N} - Cl \cdot HgCl_2 \quad \text{i} \quad C_6H_5 - \underset{\underset{Cl - N}{||}}{N} \cdot Cu_2Cl_2 .$$

Dowodów na powyższe twierdzenia dostarczyły w pracach Hantzscha po największej części metody fizyczne. Stwierdził on przedewszystkiem, że ciało, zwane dawniej normalnym chlorkiem dwuazobenzolu, reaguje w wodnych roztworach zupełnie obojętnie i przewodzi prąd elektryczny równie dobrze jak chlorek potasu lub chlorek amonu, ciała te muszą więc posiadać analogiczną budowę, czyli że chlorek dwuazobenzolu jest prawdziwą solą, ulegającą nawet w względnie znacznych stężeniach ilościowej dyssocyacyi elektrolitycznej i że zasada tej soli musi być zbudowaną w myśl zasad, zawierających pięciowartościowy atom azotu, jak to proponował Blomstrand.

Z tego wypływa też według Hantzscha ten wniosek, że sole metalowe, wyżej wspomniane cyanki i sulfokwasy dwuazobenzolu, nie mogą zawierać układu dwuazonowego.

Gdyby normalna sól potasowa lub srebrowa dwuazobenzolu posiadały wzory:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - N - OK \\ \equiv \\ N \end{array} \quad \text{i} \quad \begin{array}{c} C_6H_5 - N - OAg \\ \equiv \\ N \end{array}$$

w takim razie należałoby się także spodziewać ciał $KOAg$ albo $N(CH_3)_4 . OK$; doświadczenie poucza jednak, że ciała takie istnieć nie mogą [1]. Przeciwko wzorowi:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . N - SO_3K \\ \equiv \\ N \end{array}$$

przemawiają przytem względy analogii, nie znamy związku w którymby istniało ugrupowanie $N^V - SO_3K$, a także fakt, że związki te są zabarwione, podczas gdy rodnik benzolodwuazonowy jest bezbarwny. Jeszcze wyraźniej przemawia zachowanie się cyanków za wzorami Hantzscha; gdyby cyanki te zbudowane były tak samo jak chlorek benzolodwuazonowy, w takim razie powinnyby one być bezbarwne, tak jak tamte, albo jak KCN lub wreszcie $N(CH_3)_4CN$, i powinnyby być elektrolitami, jak sole wogóle. Tymczasem cyanki Hantzscha są zabarwione, podobnie jak ciała azowe i, co główniejsza, nie są przewodnikami elektryczności.

Poglądy Hantzscha znalazły poparcie w kryoskopowych badaniach Goldschmidta, wykonanych zresztą wcześniej niż pomiary elektryczne poprzedniego badacza.

[1] Podobnie nieprawdopodobnem jest przypuszczenie, że wodzian dwuazonowy benzolu jest związkiem amfoterowym, albowiem ciała amfoterowe jako zasady oddziaływają znacznie słabiej niż wodzian dwuazonowy benzolu, a jako kwasy znacznie słabiej niż wodzian normalny dwuazobenzolu.

Rozróżniać więc należy trzy typy dwuazowych ciał, mianowicie sole dwuazonowe i syn- względnie antidwuazowe ciała. Stanowisko to stawało się, dzięki dalszym poszukiwaniom Hantzscha, coraz więcej pewnem, i, chociaż Bamberger wciąż jeszcze występował przeciwko stereoizomeryi związków dwuazowych, której możliwości wprawdzie nie negował, lecz którą uważał wciąż jeszcze za nieudowodnioną, w opozycyjnych publikacyach jego znać już wyczerpanie i niepewność siebie. Pogląd jednak, że t. zw. izodwuazowe ciała należy formułować zapomocą wzoru Kekulégo dawniej stosowanego do związków normalnych, utrwalił nowem, bardzo ciekawem spostrzeżeniem. Udowodnił mianowicie[1]), że przez działanie hydroksylaminu na nitrozobenzol powstaje ciało identyczne z t. zw. wodzianem izodwuazobenzolu, które wytworzyć się mogło jedynie według następującego równania:

$$C_6H_5-NO+H_2N-OH=C_6H_5-N=N.OH+H_2O.$$

Praca ta była ostatnią[2]) jaką Bamberger publikował w spornej sprawie budowy dwuazowych ciał. Czy milczenie to uważać należy za przyznanie wyższości poglądom przeciwnika trudno naturalnie przesądzać. Hantzsch natomiast opracowywał pomysły swoje w najrozmaitszych kierunkach, a metodami znakomicie ułatwiającemi badania, okazały się owe metody fizyczne, o których mówiliśmy w rozdziale o tautomeryi.

Ważnym krokiem naprzód i obowiązującym dowodem słuszności poglądów Hantzscha było wykrycie[3]) trzeciej grupy cyanków dwuazowych, przewidzianych przez teoryę. Na razie nie udało się wprawdzie wyosobnić ciał trzeciego, brakującego jeszcze typu cyanków dwuazonowych, lecz otrzymano podwójne jego połączenia z innemi

[1]) Ber. 28, 1218 (1895).
[2]) Ob. uzupełnienia.
[3]) Ber. 30, 2529 (1897).

solami, na podobieństwo soli podwójnych cyanków wogóle. Solą taką jest np.:

$$\underset{\overset{|||}{N}}{C_6H_5 - N} - CN . AgCN$$, analogiczna z $AgCN . KCN$.

Odkrycie to zniewoliło Hantzscha do zajęcia się dokładniejszego zasadą podstawową wszystkich tych połączeń: wodzianem benzolodwuazonowym, i trzeba przyznać, że z zadania tego wywiązał się po mistrzowsku. Otrzymanie wodzianu benzolodwuazonowego udaje się stosunkowo łatwo działaniem wodzianu srebrowego na chlorek benzolodwuazonowy:

$$C_6H_5 - \underset{\underset{N}{|||}}{N} - Cl + AgOH = C_6H_5 - \underset{\underset{N}{|||}}{N} - OH$$

Wyosobnienie tego ciała napotyka, jak można było przewidzieć, na nieprzezwyciężone trudności ze względu na niewielką trwałość tego ciała, lecz o charakterze jego można się poinformować na zasadzie zachowania się jego wodnych roztworów. Ostatnie są bezbarwne i posiadają odczyn silnie alkaliczny, skutkiem czego można je dokładnie miareczkować jakimkolwiek kwasem, używając jako wskazywacza oranżu metylowego, i starając się o to, aby temperatura płynu podczas mianowania nie podnosiła się ponad 0°. Roztwór ten jest doskonałym przewodnikiem elektryczności, a z dokładnych pomiarów, wykonanych przez Hantzscha, wynika, że wodzian benzolodwuazonowy jest zasadą 70 razy silniejszą, niż wodzian amonowy, rezultat poparty jeszcze przez oznaczenie zdolności tych roztworów do powodowania rozkładów hydrolitycznych. Pomiary wykazały, że w koncentracyi: 1 gramocząsteczka zasady w 128 litrach wody — $^1/_8$ całej ilości wodzianu dwuazonowego znajduje się w stanie elektrolitycznej dyssocyacyi w postaci jonów OH i $C_6H_5N_2$.

Nasuwa się teraz ważne pytanie w jakiej postaci istnieje część niezdyssocyowanej zasady, czy w postaci wodzianu dwuazonowego:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - N - OH \\ \equiv \\ N \end{array}$$

czy też jakiej innej postaci, stojącej z tamtą w związku genetycznym? Pytanie takie nasuwa się zresztą wobec wszystkich zasad słabych. W najprostszym przypadku, roztworu wodzianu amonowego, także nie mamy jeszcze zupełnie jasnej odpowiedzi, nie wiemy czy stan równowagi wodnych roztworów amoniaku przedstawić należy, przyjmując trzy różne fazy:

$$\overset{+}{N}H_4 + O\overset{-}{H} \rightleftarrows NH_4.OH \rightleftarrows NH_3 + H_2O,$$

czy też, wypuszczając środkową, tylko dwie, skutkiem spontanicznej w jednym kierunku jonizacyi na jony NH_4 i OH, a anhydratyzacyi w drugim. Hantzsch[1]) skłania się do przypuszczenia drugiego i sądzi, że wogóle słabsze zasady typu amonowego rozszczepiają się spontanicznie dając związki typu amoniaku, nieprzewodzące elektryczności, a tylko zasady silniejsze np. czworoalkiloamonowe połączenia uważa za zdolne do istnienia w formie rzeczywistych wodzianów amonowych. Przechodząc teraz do wodzianu benzolodwuazonowego możnaby się spodziewać w pierwszej chwili podobnego stanu rzeczy, jak w przypadku zasad silniejszych, gdyż w tym razie mamy do czynienia z zasadą amonową, której wszystkie cztery wodory uległy substytucyi:

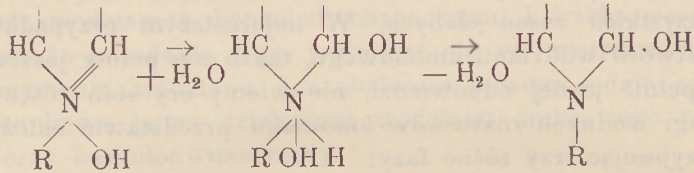
$$OH - N \begin{array}{l} \equiv N \\ \diagdown R \end{array}$$

stan, charakteryzujący właśnie zasady silniejsze tego typu. Atoli zrobiono spostrzeżenie w innych gromadach ciał,

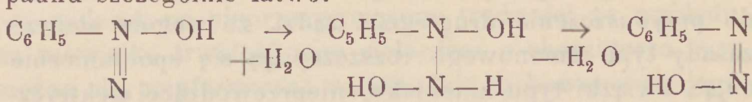
---

1) Z. f. phys. Ch. 30, 258, (1899).

które takiemu przypuszczeniu przeczą, przekonano się mianowicie, że wodziany zasad amonowych, w których dwa wodory podstawione są przez rodniki dwuwartościowe, nie są związkami trwałymi. Pod wpływem alkalij ciała te przemieniają się w ciała obojętne, skutkiem zmiany położenia grupy hydroksylowej. Reakcyę taką można wyrazić zapomocą następującego równania, przyjmując, że woda działa przemijająco:

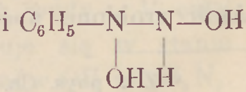


Dwuazonowy układ zbudowany jest analogicznie, zawiera nawet trójwartośiowo związany azot z azotem amonowym, spodziewać się więc można, że przemiana podobna międzycząsteczkowa odbędzie się w tym przypadku szczególnie łatwo:



różni się więc od typu poprzedniego tylko tem, że ostatecznym produktem przemiany nie jest ciało obojętne, lecz ciało o własnościach słabo kwaśnych.

Hantzsch odrzuca jednak przypuszczenie, jakoby część niezdyssocyowana wodzianu benzolodwuazonowego występowała w postaci syn-wodzianu dwuazobenzolu, albowiem ostatni, jako produkt kwaśny, powinienby dawać choć w części z wodzianem benzolodwuazonowym związek o charakterze soli, a temu sprzeciwia się porównanie wyników pomiarów przewodnictwa elektrycznego i zdolności do zmydlania. Hantzsch przeto skłania się do przypuszczenia, że część niezdyssocyowana roztworu: $C_6H_5.N_2OH \rightarrow nH_2O$ odpowiada wzorowi



Bez względu na ostateczny wynik badań w tym kierunku trzeba podnieść okoliczność, że roztwory wodzianu benzolodwuazonowego mogą wytwarzać sole z wodzianami alkalicznymi, dzięki łatwemu wytwarzaniu wodzianu syn-dwuazobenzolowego.

Przemawiają zatem również rezultaty pomiarów elektrycznych i kalorymetrycznych. Podobnego zachowania się nie spotykamy u żadnej innej zasady, a tłumaczy się ono właśnie wyżej wspomnianą międzycząsteczkową przemianą. Wpływ wodzianu sodowego na wodzian benzolodwuazonowy badano przez oznaczenie przewodnictwa układu $C_6H_5.N_2.$ $.OH + n NaOH$ stosując określone, zmienne ilości wodzianu sodowego. Okazało się przytem, że przemiana zasady dwuazonowej w normalny dwuazowy związek jest, stosując pewien nadmiar wodzianu sodowego, ilościową. Inne zasady, np. wodzian piperydynowy, zachowują się zupełnie inaczej w obecności wodzianu sodowego; tutaj spostrzegamy jedynie zmniejszenie stopnia elektrolitycznej dyssocyacyi zasady organicznej, spowodowane przez jony hydroksylowe wodzianu sodowego. Pomiary omawiane mają znaczenie dla badań tego rodzaju w ogólności, jest przeto rzeczą wskazaną, aby zapoznać się z nimi dokładniej.

Pragnąc otrzymać pojęcie o »sile« zasady — wodzianu benzolodwuazonowego — należało przedewszystkiem oznaczyć szybkość wędrówki jonów benzolodwuazonowych $C_6H_5—N \vdots N$ (z kreską pionową pod N) w temp. 0°, w której wykonano większość pomiarów. Prędkość tę oznaczyć można w sposób następujący: dodając do różnicy $\mu_\infty — \mu_{32}$ dla NaCl (7.9) wartość przewodnictwa chlorku benzolodwuazonowego μ_{32} (54.1), otrzymuje się wartość μ_∞ chlorku benzolodwuazonowego w temperaturze 0°, t. j. $7{\cdot}9 + 54{\cdot}1 = 62{\cdot}0$. Odejmując od tej wartości szybkość wędrówki jonu chlorowego (38·8) otrzymuje się prędkość wędrówki jonu benzolodwuazonowego 23·2. Ponieważ wreszcie prędkość wędrówki

jonów hydroksylowych w temp. 0^0 wynosi 116, więc μ_∞ wodzianu benzolodwuazonowego = 139 . 2.

Przewodnictwo i siłę wodzianu dwuazonowego oznaczono stosując preparat otrzymany przez działanie wodzianu srebrowego na chlorek benzolodwuazonowy. Z otrzymanego roztworu zrobiono następnie różne stężenia, których przewodnictwo oznaczono w 0^0 C:

v	μ	$100\,k$
31·9	24·9	0·121
46·3	32·0	0·146
77·7	35·2	0·110
463·0	71·9	0·117
517·0	73·2	0·112

$$\mu_\infty = 139{\cdot}2$$
$$K = 0{\cdot}123$$

Zupełnie podobną wartość K otrzymano badając mieszaninę roztworów chlorku benzolodwuazonowego i wodzianu sodowego, co dowodzi że reakcya:

$$C_6H_5 - \underset{\underset{N}{|||}}{N} - Cl + NaOH = C_6H_5 - \underset{\underset{N}{|||}}{H} - OH + NaCl$$

jest niemal ilościową.

Pragnąc udowodnić, że przewodnictwo roztworów wodzianu benzolodwuazonowego powoduje się li tylko przez jony: hydroksylowy i benzolodwuazonowy, a nie przez jony soli:

$$C_6H_5 - \underset{\underset{N}{|||}}{N} - O - N_2 - C_6H_5$$

(patrz wyżej) należało oznaczyć koncentracyę jonów hydroksylowych w dwuazonowych roztworach. Hantzsch[1]) dokonał tego przez oznaczenie prędkości zmydlania estrów pod wpływem roztworów benzolodwuazonowych w $^1/_{128}$ n

[1]) Ber. 31, 1612 (1898).

stężeniu. Wybrano octan etylowy i stosowano 10 razy więcej tego związku, niż wodzianu dwuazonowego. Ilość rozłożonego estru oznaczono przez mianowanie ługiem. Szczegóły wyników eksperymentu podaje następująca tabelka, w której pierwsza kolumna daje liczbę porządkową mianowań, druga czas trwania reakcyi w minutach, trzecia »miano« wyrażone w kub. cent. $^1/_{128}$ n HCl, a czwarta stałą *k* obliczoną według wzoru reakcyj pierwszego stopnia (ob. str. 160), ze względu na wielki nadmiar octanu etylowego:

$$k = \frac{\log(a_0 - A) - \log(a_n - A)^{1)}}{t_n}$$

	t	*a*	*k*	
1)	$4^1/_4$	6·97	0·0128	średnia 0·0123.
2)	$9^3/_4$	6·15	0·0122	
3)	16	5·30	0·0122	
4)	$22^1/_2$	4·45	0·0119	

Eksperymentów takich zrobiono cały szereg; wynikiem ich była ogólna średnia wartość $k = 0·0128$.

W celu otrzymania na zasadzie tej wartości miary elektrolitycznej dyssocyacyi oznaczono prędkość zmydlania estru octowego przez ług sodowy w analogicznych warunkach. Wartość *k* wynosiła tym razem 0·0265, czyli, że koncentracya jonów hydroksylowych $^1/_{128}$ n roztworu wodzianu benzoludwuazonowego, ma się tak do koncentracyi jonów hydroksylowych $^1/_{128}$ n roztworu wodzianu ługu sodowego jak 128 : 265. Stan dyssocyacyi $^1/_{128}$ n roztworu wodzianu sodowego oblicza się na zasdzie przewodnictwa tego roztworu ze stosunku:

$$\frac{\mu_{128}}{\mu_\infty} = \frac{126}{142·3} = 88·5$$

czyli, że 88·5% tego związku uległo dyssocyacyi. Ponieważ zaś stałe szybkości zmydlania stoją w prostym stosunku

[1]) A = miano końcowe, a_0 = miano początkowe, a_n = miano po n minut. t_n = czas w minutach.

do ilości jonów hydroksylowych, to na zasadzie powyższej wartości można także obliczyć ilość jonów hydroksylowych w $^{1}/_{128}$ n roztworze wodzianu benzolodwuazonowego, mamy mianowicie:

$$x : 88{\cdot}5 = 128 : 265;\ x = 42{\cdot}7$$

albo innemi słowy 42·7% cząsteczek wodzianu dwuazonowego znajduje się w stanie dyssocyacyi w roztworze $^{1}/_{128}$ n. Wartość ta zgadza się znośnie z obliczoną na zasadzie stosunku przewodnictwa roztworu dwuazonowego w tej koncentracyi do μ_∞, mianowicie mamy:

$$\frac{\mu_{128}}{\mu_\infty} = \frac{45{\cdot}5}{139{\cdot}2} = 32{\cdot}6\%$$

Z tego wynika, że przewodnictwo roztworów wodzianu benzolodwuazonowego, rzeczywiście powoduje się jedynie przez jony hydroksylowe i dwuazonowe, że owa sól »dwuazonowo-dwuazowa« w roztworach takich nie istnieje.

Szczególnie interesujące jest badanie przeprowadzone przez Hantzscha[1]) nad losami wodzianu benzolodwuazonowego pod wpływem wodzianu sodowego.

Mieszanina równocząsteczkowych roztworów tych dwu zasad w rozcieńczeniu $v = 64$ dała przy pomiarze przewodnictwa wartość $\mu = 71{\cdot}2$. Wypływa z tego, że ciała te nie pozostały obok siebie w stanie niezmienionym, albowiem w takim razie wartość przewodnictwa powinnaby się równać sumie wartości μ_{64} wodzianu sodowego i wodzianu benzolodwuazonowego, mianowicie 160, gdyż μ_{64} $NaOH = 126$, a $C_6H_5N_2OH = 34$. Następnie trzeba zawnioskować, że musiało zajść w znacznym stopniu wytworzenie jakiejś soli, gdyż wartość μ spadła znacznie poniżej μ_{64} wodzianu sodowego. Z porównania powyższej wartości $\mu_{64} = 71{\cdot}2$ z wartością $\mu_{64} = 36$ (l. c. 1642) soli sodowej syn-dwuazobenzolu wynika dalej, że przemiana wodzianu

[1]) l. c. 1639.

benzolo-dwuazonowego w syndwuazobenzol pod wpływem jednej cząsteczki NaOH nie jest ilościową. Przybliżony rachunek prowadzi do wniosku, że w stężeniu $v=64$ roztwór wodzianu benzolodwuazonowego zadany równocząsteczkową ilością NaOH zawiera 80% sodowego połączenia syndwuazobenzolu. W ten sposób istotny stan rzeczy coraz więcej ulegał wyświetleniu. Pierwszy produkt działania kwasu azotawego na pierwszorzędową zasadę, anilinę, jest bez żadnej wątpliwości solą silnej zasady:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - N - Cl \\ \vert\vert\vert \\ N \end{array} ,$$

przez działanie równocząsteczkowej ilości wodzianu sodowego na sól powyższą wytwarza się wodzian benzolodwuazonowy, który jednak częściowo ulega zmianie, przeobrażając się w hipotetyczny wprawdzie związek:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - N - OH \\ \vert \\ OH - N - H \end{array}$$

który, pod wpływem kwasów, momentalnie odtwarza sole benzolodwuazonowe, a pod wpływem dostatecznej ilości wodzianu sodowego, daje sól sodową syn-dwuazobenzolu:

$$\begin{array}{r} C_6H_5 - N \\ \vert\vert \\ ONa - N \end{array} .$$

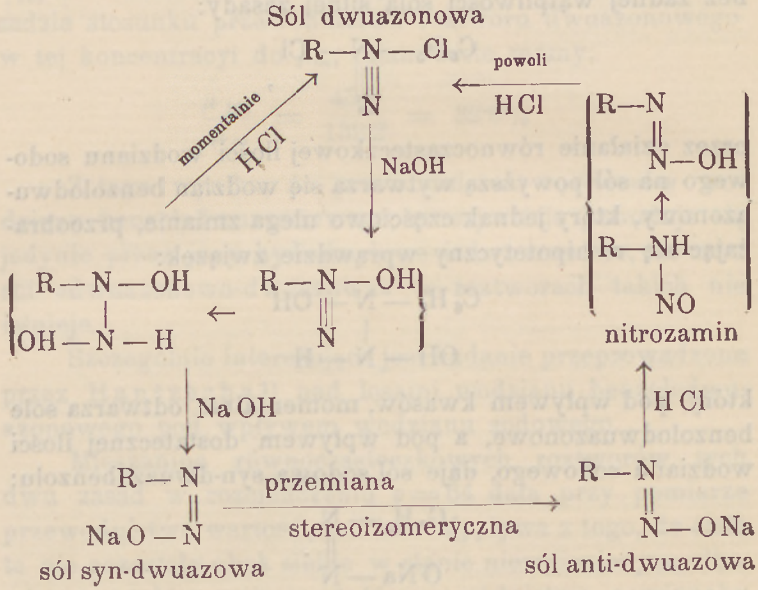
Sól ta pod wpływem znacznego nadmiaru ługu, albo też działania wyższych temperatur, przeobraża się w antidwuazobenzolową sól. Działając na ostatnią kwasami otrzymuje się ciało, które nie jest przewodnikiem elektryczności, nie może więc posiadać tej samej konstytucyi jak jego sól sodowa, a jest najprawdopodobniej nitrozaminem:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - N \\ \vert\vert \\ \quad N - ONa \end{array} \xrightarrow{+HCl} \left\{ \begin{array}{l} C_6H_5 - N \\ \qquad \vert\vert \\ \qquad N - OH \end{array} \right\} \rightarrow \begin{array}{c} C_6H_5 - NH \\ \vert \\ NO \end{array}$$

nie istnieje

Pod wpływem nadmiaru kwasu można ów nitrozamin przeobrazić w sole benzolodwuazonowe, ale przeobrażenie to nie następuje momentalnie, przeciwnie wymaga pewnego czasu, co przemawia za tem, że fenilonitrozamin naprzód przeobraża się w anti-dwuazobenzol, który z kolei przeobraża się dalej.

Tabelka niżej przytoczona daje pojęcie o tych przemianach schematycznie:



Stosując słownictwo wprowadzone przez Hantzscha w oznaczaniu związków tautomerycznych, można stosunki te skomplikowane wyrazić jeszcze w sposób następujący. Syn dwuazociała są pseudozasadami, które dopiero pod wpływem kwasów przeobrażają się międzycząsteczkowo w zasady prawdziwe (sole dwuazonowe), a nitrozaminowe ciała są jednocześnie pseudokwasami i pseudozasadami, albowiem pod wpływem kwasów dają sole prawdziwych zasad, a pod wpływem zasad sole prawdziwych kwasów. Łatwa przemiana anti dwuazowych ciał w związki typu

nitrozaminowego przypomina tautomeryę niektórych związków hydroksylowych, np. hydroksyazowych:

$$\begin{array}{ccc} R-N & & R-NH \\ \| & \rightarrow & | \\ N-OH & & N:O \end{array};$$

$$\begin{array}{ccc} R-N & & R-NH \\ \| & \rightarrow & | \\ N-C_6H_4-OH & & N:C_6H_4:O \\ \text{I} & & \text{II} \end{array}$$

które w alkalicznych roztworach odpowiadają wzorowi I, a w obojętnych II.

Sprawa dwuazowych ciał przedstawia więc komplikacyj nie mało. Mamy w tej dziedzinie do czynienia nietylko ze zjawiskami stereochemicznemi, ale także ze subtelnymi przypadkami tautomeryi i niepodobna zakończyć rozdziału o budowie związków dwuazowych bez szczególniejszego zaakcentowania tej okoliczności, że »nitką prowadzącą do kłębka« były w wielkiej mierze metody fizyczne badania zjawisk chemicznych — one to odniosły walne zwycięztwo [1]).

Budowa i synteza koniiny.

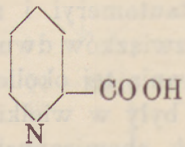
Tryumf prawdziwy święciła chemia, gdy udało się otrzymać syntetycznie po raz pierwszy alkaloid roślinny. Była nim koniina, a wykonawcą jej syntezy Ladenburg.

Pierwsze badanie nad koniiną wykonał Liebig; wzór przez niego podany, $C_6H_{14}NO$, okazał się jednak w następstwie błędnym. Przekonano się niebawem (A. W. Hofmann), że ciało to nie zawiera tlenu i że wzór jego jest $C_8H_{17}N$.

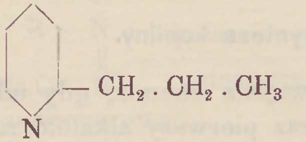
[1]) Obszernie o obecnym stanie chemii związków dwuazowych informują dzieła: Hantzsch. Die Diazoverbindungen. Sammlung chem. und chemisch-technischer Vorträge 1902. Eibner. Zur Geschichte der aromatischen Diazoverbindungen. Monachium 1903.

Pierwszą, najważniejszą wskazówkę w badaniu konstytucyi koniiny otrzymano, destylując ją z pyłkiem cynkowym. Wbrew zwykle zachodzącym redukcyom w takich razach miało tutaj miejsce odszczepienie wodoru i wytworzenie zasady składu $C_8H_{11}N$, zwaną koniryną. Wzór ten różni się od wzoru pirydyny C_5H_5N o grupę C_3H_6, co nasuwało przypuszczenie, że koniryna jest albo propylopirydyną, albo metylo-etylo-pirydyną, albo wreszcie trójmetylopirydyną.

Mając w utlenieniu doskonały środek do rozstrzygania o ilości łańcuchów bocznych, przyczepionych do pierścienia pirydynowego, Hofmann[1]) poddał konirynę działaniu kwasu chromowego i otrzymał przytem kwas α-pikolinowy, budowy:

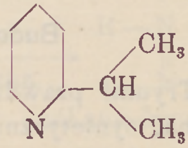


z czego wynika, że koniryna mogła być tylko albo α-propylopirydyną, albo α-izopropylopirydyną:



I

albo



II

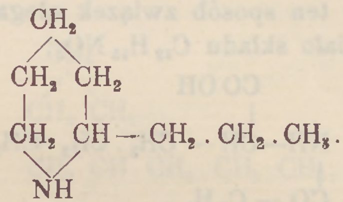
Pomiędzy tymi wzorami rozstrzygnięto drogą syntetyczną, mianowicie przekonano się, że koniryna nie jest identyczną z zasadą otrzymaną sztucznie przez Ladenburga, a której na zasadzie syntezy należy nadać wzór II-gi. Syntezę owej α-izo-propylopirydyny uskuteczniono[2])

---

[1]) Ber. **14**, 705 (1881); **15**, 2313; **16**, 558, 559; **17**, 825; **18**, 5, 109.

[2]) Ber. **17**, 772, 1121, 1676; **18**, 1587.

przez ogrzewanie pirydyny z jodkiem izopropylowym w 290°, przyczem powstają dwa ciała, dające się rozdzielić zapomocą frakcyowanej destylacyi. Zasada, wrząca w temp. 158—159°, daje przy utlenieniu kwas pikolinowy czyli α-pirydynokarbonowy, jest więc α-izo-propylopirydyną i różni się pod wieloma względami od koniryny, która więc zbudowaną być musi w myśl wzoru I-go. Uwzględniając sposób wytwarzania się koniryny z koniiny, nasuwała się myśl, że koniina jest sześciohydrokoniryną, czyli α-propylo-piperydyną:

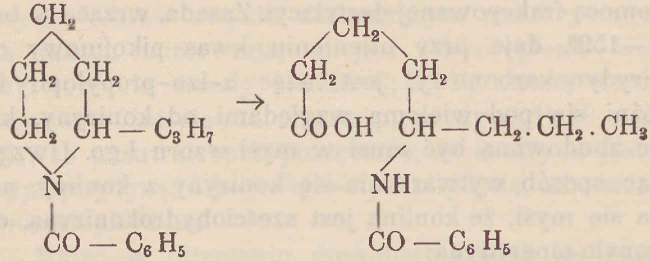


Wzór ten potwierdziły dalsze badania w zupełności; wymaga on przedewszystkiem, aby koniina posiadała charakter zasady drugorzędowej. W samej rzeczy koniina reaguje z chlorkiem benzoilu, wytwarzając benzoilokoniinę: $C_6H_5 . CO . N . C_8H_{16}$, a także z estrem etylowym kwasu chloromrówkowego, wytwarzając odpowiedni uretan: $C_2H_5 . CO . O . N . C_8H_{16}$ [1]). Z kwasem azotawym koniina nie daje związku dwuazonowego, a natomiast związek nitrozowy: $NO . N . C_8H_{16}$, zachowuje się więc i pod tym względem zgodnie z wymaganiami wzoru powyższego.

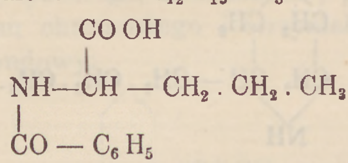
Benzoilokoniina ulega charakterystycznej przemianie pod wpływem środków utleniających, dając obok ciała $C_{15}H_{21}NO_3$ pochodną kwasu aminowaleryanowego, fakt, który uważać można za bezpośredni dowód istnienia w koniinie łańcucha normalnego propylowego. Ciało $C_{15}H_{21}NO_3$ mogło się wytworzyć z benzoilokoniiny w ten sposób, że pierścień piperydynowy ulega rozerwaniu w miejscu α

[1]) Ber. 15, 1947; 16, 643; 17, 2548; 19, 500.

względem azotu, od strony przeciwnej do tej, w której znajduje się grupa propylowa:



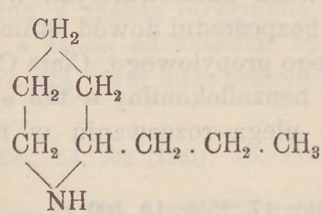
wytworzony w ten sposób związek ulega dalszemu utlenieniu, dając ciało składu $C_{12}H_{15}NO_3$:

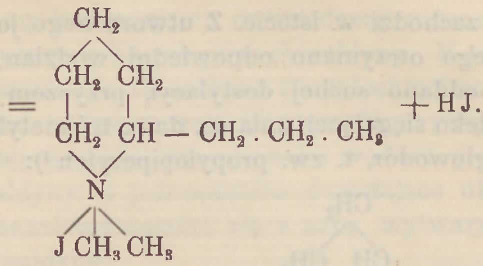


ktore, jak się okazało, jest w istocie benzoilową pochodną kwasu α-waleryanowego. Związek mianowicie $C_{12}H_{15}NO_3$ daje po zmydleniu ciało $C_5H_{11}NO_2$, w którem, przez działanie kwasu azotawego, można podstawić grupę NH_2 przez hydroksyl. Otrzymany tą drogą związek okazał się identycznym z kwasem n-α-oksywaleryanowym:

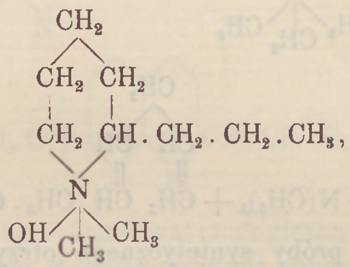
$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH . OH . COOH.$$

Jako zasada drugorzędowa koniina powinna reagować z dwiema cząsteczkami jodku metylu (lub alkilu wogóle). Istotnie, przewidziana reakcya zachodzi z łatwością, a przyjmując pierwszy wzór koniiny, można ją formułować jak następuje:

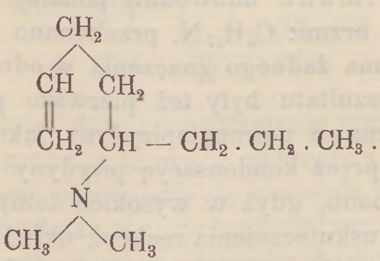
 $+ 2 CH_3J =$



Z wytworzonego jodku zasady czwartorzędowej powstaje pod wpływem wodzianu srebrowego odpowiedni wodzian amonowy:

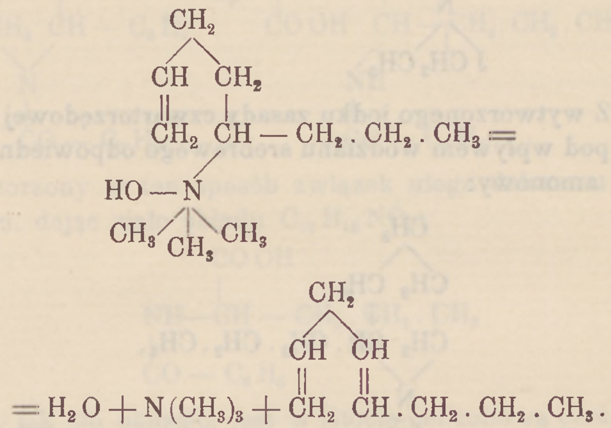


który przy suchej destylacyi traci cząsteczkę wody, przemieniając się w związek, zwany dwumetylokoniiną. Na zadzie przemian podobnych, które zbadano szczegółowo dla piperydyny, należało nadać owej dwumetylokoniinie wzór następujący:



Powstaje więc w tej reakcyi trzeciorzędowa zasada, pochodna węglowodoru niecyklowego, która powinna mieć możność reagowania ponownie z jodkami alkilów. Reak-

cya taka zachodzi w istocie. Z utworzonego jodku czwartorzędowego otrzymano odpowiedni wodzian, który następnie poddano suchej destylacyi, przyczem cząsteczka uległa daleko sięgającej zmianie, dając trójmetyloamin i pewien węglowodór, t. zw. propylopiperylen [1]):



Pierwsze próby syntetycznego otrzymania koniiny przedsięwziął Schiff [2]). Przez działanie amoniaku na aldehyd butyrowy badacz ten otrzymał według równania:

$$2\,CH_3 . CH_2 . CH_2 . COH + NH_3 = 2\,H_2O + C_8H_{15}N$$

zasadę składu $C_8H_{15}N$, którą uważał za izomer koniiny.

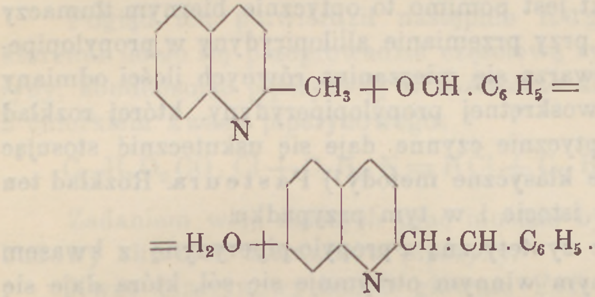
Gdy Hofmann udowodnił później, że prawdziwy wzór koniiny brzmi: $C_8H_{17}N$, przekonano się, że synteza Schiffa nie ma żadnego znaczenia w odniesieniu do koniiny. Bez rezultatu były też pierwsze próby Ladenburga otrzymania n-propylopirydyny, jako wstęp do syntezy koniiny, przez kondensacyę pirydyny z jodkiem normalnego propanu, gdyż w wysokich temperaturach, niezbędnych do uskutecznienia reakcyi, układ normalny propylowy przekształca się w nienormalny. Do celu doszedł

---

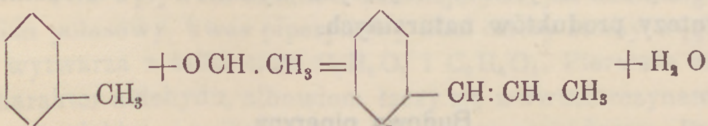
[1]) Por. następny rozdział.

[2]) Ann. **157**, 352 (1871); **166**, 88.

Ladenburg korzystając z doświadczeń zebranych przy syntezie wyższych homologów chinaldyny. Müller znalazł mianowicie, że chinaldyna (metylochinolina) reaguje z aldehydami w ten sposób, że atom tlenu grupy aldehydowej występuje z dwoma atomami wodoru grupy metylowej chinaldyny, a jednocześnie powstające układy metynowy i benzalowy kojarzą się z sobą, wytwarzając benzylidenochinaldynę:



Ladenburg[1]) zastosował analogiczną reakcyę w układzie pirydynowym. Metylo-α-pirydyna kondensuje się w temperaturze 250° z aldehydem octowym dając w niewielkiej wprawdzie wydajności allilopirydynę, według równania analogicznego do powyższego:



Allilopirydyna daje przy utlenieniu kwas pikolinowy, zawiera więc grupę allilową z pewnością w miejscu α, przy redukcyi zaś przemienia się w zasadę wzoru $C_8H_{17}N$ która mogła być tylko α-propylopiperydyną. Ostatnia stoi w istocie w bardzo blizkim stosunku do koniiny naturalnej, posiada zupełnie identyczne własności chemiczne. Pod

---

1) Ber. 19, 439, 2578 (1886).

jednym tylko względem ciała te różnią się od siebie. Podczas gdy koniina skręca płaszczyznę polaryzowanego światła (w prawo), α-propylopiperydyna, otrzymana sztucznie, jest optycznie bierną. A jednak sztuczny produkt posiada konstytucyę, która wskazuje na to, że optyczne ciało da się z niego otrzymać; wzór jego zawiera mianowicie asymetryczny atom węgla, który zazwyczaj powoduje optyczną czynność związku organicznego. Okoliczność, że sztuczny produkt jest pomimo to optycznie biernym tłumaczy się tem, że przy przemianie allilopirydyny w propylopiperydynę wytwarza się mieszanina równych ilości odmiany prawo i lewoskrętnej propylopiperydyny, której rozkład na formy optycznie czynne daje się uskutecznić stosując odpowiednie klasyczne metody[1]) Pasteura. Rozkład ten udaje się w istocie i w tym przypadku.

Łącząc syntetyczną α-propylo-piperydynę z kwasem prawoskrętnym winnym otrzymuje się sól, która daje się rozłożyć zapomocą frakcyonowanej krystalizacyi na dwie sole, z których, przez działanie wodzianami alkalij, wydzielił Ladenburg prawoskrętną α-propylo-piperydynę i jej lewoskrętną odmianę. Doniosłość tego odkrycia była w owe czasy bardzo wielką, albowiem uchodzić ono mogło za zapowiedź jeszcze większych tryumfów w dziedzinie syntezy produktów naturalnych.

Budowa piperyny.

Pierwsze próby zbadania konstytucyi tego alkaloidu datują się od połowy zeszłego wieku. W r. 1848 Wertheim i Cahours[2]) zauważyli, że piperyna destylowana z wapnem sodowym daje zasadę lotną, której Anderson[3]) i Cahours[4]) nadali wzór $C_5H_{11}N$ i nazwali pi-

[1]) Ob. str. 325, 343.
[2]) Ann. 54, 255; 70, 58.
[3]) Ann. 75, 82; 84, 345.
[4]) Ann. de chim. et de phys. (3), 38, 76.

perydyną. O krok dalej poszli Babo i Keller[1]), którzy stwierdzili, że pod wpływem alkoholowego roztworu wodzianu potasowego piperyna daje obok piperydyny ciało natury kwasowej, nazwane przez tych badaczów kwasem piperynowym. Rozkład ten formułować można jak następuje:

$$C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O = C_5H_{11}N + C_{12}H_{10}O_4$$

piperydyna kw. piperynowy.

Pogląd ten potwierdził następnie Rügheimer[2]), któremu udało się przeprowadzić częściową syntezę piperyny, kondensując piperydynę w roztworze alkoholowym z chlorkiem kwasu piperynowego:

$$C_{11}H_9O_2CO.Cl + C_5H_{11}N = HCl + C_{17}H_{19}NO_3.$$

Zadaniem więc dalszych prac musiało być wykrycie budowy bliższych składników piperyny.

Kwas piperynowy badali głównie Fittig[3]) i jego uczniowie. Stwierdzono przedewszystkiem, że ciało to jest kwasem jednowartościowym nienasyconym. Ostatni ten wniosek wypływa z faktu, że kwas piperynowy łączy się z bromem, tworząc pochodną addytywą $C_{12}H_{10}Br_4O_4$, zawiera więc dwa podwójne wiązania alifatyczne.

Pod wpływem środków utleniających, jak nadmanganian potasowy, kwas piperynowy traci cztery atomy węgla i wytwarza z kolei ciała $C_8H_6O_3$ i $C_8H_6O_4$. Pierwsze ma charakter aldehydu, albowiem łączy się z dwusiarczynami, z amoniakiem i aniliną, jak również z cyanowodorem. Pod wpływem środków redukujących wytwarza się odpowiedni alkohol (piperonylowy), a pod wpływem utleniających — kwas $C_8H_6O_4$ piperonylowy.

Kwas piperonylowy, wytwarzający się z powyżej wspomnianego aldehydu (piperonalu), względnie bezpo-

---

[1]) J. pr. Ch. 72, 53.

[2]) Ber. 15, 1390 (1882).

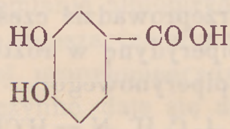
[3]) Ann. 152, 35, 56; 159, 129; 168, 94; 216, 171; 227, 31.

średnio z piperyny jest kwasem nasyconym, nietworzącym z bromem związków przez addycyę.

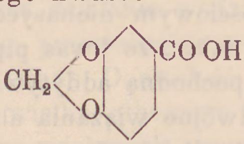
Ważną wskazówką, dotyczącą budowy kwasu piperonylowego, było spostrzeżenie, że ciało to daje pod wpływem kwasu solnego w temperaturze 170° lub wody w 210° kwas protokatechowy i węgiel, według równania:

$$C_8H_6O_4 = C_7H_6O_4 + C.$$

Ponieważ budowa kwasu protokatechowego przedstawia się przez wzór:



a skład jego różni się od składu kwasu piperonylowego, w którym nie stwierdzono obecności wolnych grup hydroksylowych, tylko o jeden atom węgla, więc nasuwało się przypuszczenie, że kwas piperonylowy jest metylenowym eterem tamtego kwasu:

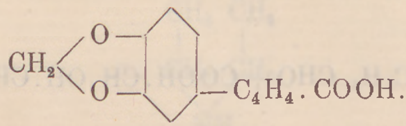


Przypuszczenie to rzeczywiście potwierdziła bezpośrednio synteza kwasu piperonylowego z kwasu protokatechowego przez działanie w alkalicznym roztworze jodku metylenu:

$$C_7H_6O_4 + 2KOH + CH_2J_2 = C_8H_6O_4 + 2H_2O + 2KJ.$$

Zdobycz ta oznaczała ważny krok naprzód w poznaniu budowy kwasu piperynowego. Ponieważ ostatni jest kwasem jednowartościowym, a produkt jego utlenienia jest również tylko jednowartościowym kwasem, więc trzeba przyjąć, że łańcuch boczny, którego resztę odnajdujemy w postaci grupy karboksylowej w kwasie piperonylowym, również zawierał grupę karboksylową.

Wnioskowanie to znajduje wyraz w następującym wzorze:

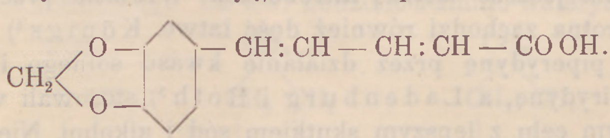


Pozostaje więc zbadać układ C_4H_4, o którym już wiemy, że, powodując możność przyłączania się czterech atomów bromu do cząsteczki kwasu piperynowego, zawierać musi dwa podwójne wiązania. Pod wpływem środków redukcyjnych kwas piperynowy przemienia się w dwa izomeryczne kwasy składu $C_{12}H_{12}O_4$, które nazwano α- względnie β-hydropiperynowymi. Odmiana β może uledz dalszej redukcyi i przemieniać się w nasycony kwas $C_{12}H_{14}O_4$ zwany piperhydronowym. Kwasom tym nadał Regel[1]) na zasadzie badania ich produktów utlenienia wzory następujące:

$CH_2 \langle {O \atop O} \rangle C_6H_3 . CH_2 . CH_2 . CH : CH . COOH$ odmiana α

$CH_2 \langle {O \atop O} \rangle C_6H_3 . CH : CH . CH_2 . CH_2 . COOH$ odmiana β,

kwasowi zaś piperynowemu, z którego tamte powstały przez częściową redukcyę, należało przeto nadać wzór:



Pogląd ten na budowę kwasu piperynowego poparł następnie Doebner[2]) wykazawszy, że ciało to pod wpływem nadmanganianu potasowego w temperaturze zwykłej utlenia się na piperonal i kwas gronowy:

[1]) Ber. 20, 414 (1887).

[2]) Ber. 23, 2375 (1890).

$$CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3 . CH:CH . CH:CH . COOH + H_2O + 4O =$$

$$= CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3 . CHO + COOH . CH . OH . CH . OH . COOH.$$

Co się tyczy piperydyny to wykrycie budowy jej nie przedstawiało wielkich trudności. Stwierdzono przedewszystkiem, że jest zasadą drugorzędową lub pierwszorzędową, albowiem daje łatwo pochodne acylowe, a fakt że wytwarzać może pochodną nitrozową przemawiał za tem, że jest zasadą drugorzędową. Następnie przekonano się, że ciało to stoi w blizkim stosunku do pirydyny, albowiem połączenie jego z kwasem jednochlorooctowym dało pod wpływem tlenku srebrowego małe ilości pirydyny[1]).

Ponieważ wzór piperydyny różni się od pirydyny tylko o sześć atomów wodoru, to można było przypuścić, że pierwsza jest sześciohydropirydyną, i że przemiana jednej w drugą uda się przez utlenienie. I ten wniosek sprawdzono doświadczalnie. Königs[2]) wykazał mianowicie, że piperydyna przemienia się pod wpływem kwasu siarkowego w temp. 300° w pirydynę, a Lellmann i Geller[3]) przekonali się, że tę samą przemianę uskutecznia jeszcze łatwiej nitrobenzol. Wreszcie przemiana odwrotna zachodzi również dość łatwo. Königs[4]) otrzymał piperydynę przez działanie kwasu solnego i cyny na pirydynę, a Ladenburg i Roth[5]) stosowali w tym samym celu z lepszym skutkiem sód i alkohol. Nie może więc ulegać wątpliwości, że budowa piperydyny oddaje się przez wzór:

---

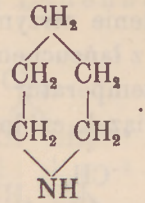
[1]) Kraut Ann. 157, 66.

[2]) Ber. 12, 2341, 16, 727.

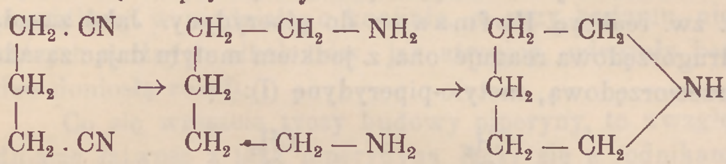
[3]) Ber. 21, 1921 (1888).

[4]) Ber. 14, 1856 (1881).

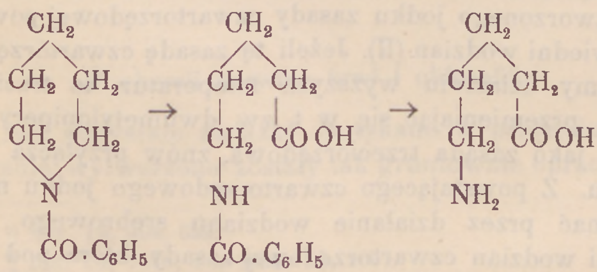
[5]) Ber. 17, 513.



Nim przejdziemy do opisu szeregu reakcyj, których badanie dało nowe dowody słuszności powyższego wzoru, przytoczymy jeszcze kompletną syntezę tej zasady, wykonaną przez L a d e n b u r g a[1]). Punktem wyjścia tej syntezy był dwucyanek propanu, który pod wpływem wodoru przemienia się w pięciometylenodwuamin:



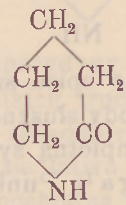
Sól chlorowodorowa tej zasady, szybko ogrzewana, wydziela amoniak i daje pięciometylenoiminę, która okazała się identyczną z piperydyną. Szczególnie ciekawe są przemiany piperydyny pod wpływem energicznych środków utleniających, które, podobnie jak w przypadku koniiny, powodują rozszczepienie pierścienia. Benzoilopiperydyna $C_5H_{10}NC_7H_5O$ utlenia[2]) się pod wpływem nadmanganiu potasowego na kw. benzoilo-δ-amino-waleryanowy:



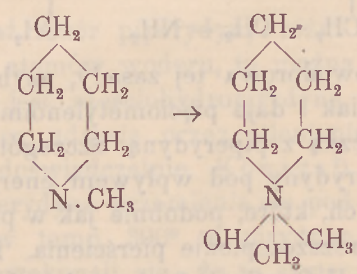
[1]) Ber. 18, 2956, 3100.

[2]) S c h o t t e n. Ber. 16, 643; 17, 2545; 21, 2235. G a b r i e l. Ber. 22, 3335.

z którego przez zmydlenie otrzymać można kwas aminowaleryanowy, związek z łańcuchem »otwartym«, który pod wpływem wyższych temperatur traci cząsteczkę wody i przemienia się w związek cyklowy, t. zw. piperydon:

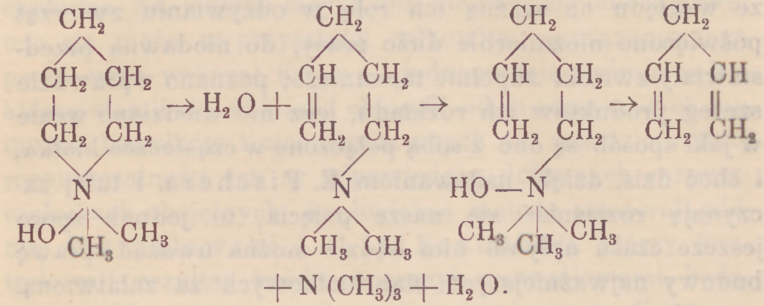


Niemniej interesujące przemiany zauważono stosując t. zw. reakcyę Hofmanna do piperydyny. Jako zasada drugorzędowa reaguje ona z jodkiem metylu dając zasadę trzeciorzędową, metylo-piperydynę (I):

I  II

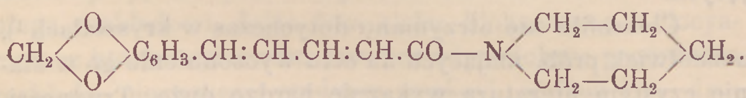
która przyłącza jeszcze jednę cząsteczkę jodku metylu. Z wytworzonego jodku zasady czwartorzędowej powstaje odpowiedni wodzian (II). Jeżeli tę zasadę czwartorzędową poddamy działaniu wyższych temperatur, to traci ona wodę, przemieniając się w t. zw. dwumetylopiperydynę, która, jako zasada trzeciorzędowa, znów przyłącza jodek metylu. Z powstającego czwartorzędowego jodku można otrzymać przez działanie wodzianu srebrowego odpowiedni wodzian czwartorzędowej zasady, która pod wpływem wyższych temperatur ulega całkowitemu rozkładowi dając wodę, trójmetyloamin i węglowodór, piperylen. Przemiany te, badane po raz pierwszy przez Hof-

manna[1]), wytłumaczył Ladenburg[2]) zapomocą następujących wzorów:



Przemiany te są zupełnie analogiczne do tych, które poznaliśmy w rozdziale o koniinie, a przy badaniu niektórych ważnych alkaloidów, jak atropiny, odegrały bardzo doniosłą rolę[3]).

Co się wreszcie tyczy budowy piperyny, to uwzględniając łatwość z jaką piperydyna łączy się z rodnikami kwasowymi, można z wielkiem prawdopodobieństwem twierdzić, że jest ona analogiem benzoilopiperydyny, t. j. że wodór imidowy piperydyny jest podstawiony przez rodnik kwasu piperynowego, za czem przemawia zresztą na wstępie wspomniana synteza piperyny z jej składników[4]):



Z chemii barwika krwi i chlorofilu.

Nie wszystkie związki spotykane w przyrodzie lub sztucznie wytworzone zostały tak gruntownie opracowane

---

[1]) Ber. **14**, 494, 659.

[2]) Ber. **14**, 1346; **15**, 1024; **16**, 2057.

[3]) Badania konstytucyi tropiny, »Chemik Polski« **1902**, 769.

[4]) Syntezę kwasu piperynowego opisał Ladenburg Ber. **27**, 2958 (1894).

jak większość ciał, o których mieliśmy sposobność mówić w poprzednich rozdziałach. Ciała np. białkowe, którym ze względu na ważną ich rolę w odżywianiu zwierząt poświęcono niezmiernie dużo pracy, do niedawna przedstawiały związki zupełnie tajemnicze; poznano wprawdzie szereg produktów ich rozkładu, lecz nie wiedziano wcale w jaki sposób są one z sobą połączone w cząsteczce białka, i choć dziś, dzięki usiłowaniom E. Fischera, i tutaj zaczynają rozjaśniać się nasze pojęcia, to jednak sporo jeszcze czasu upłynie nim będzie można uważać sprawę budowy najważniejszych ciał białkowych za załatwioną.

Nie lepiej przedstawia się sprawa budowy dwu najważniejszych barwików spotykanych w organizmach zwierzęcych i roślinnych, hemogolobiny i chlorofilu, a jeżeli pomimo to w podręczniku niniejszym podajemy główny wynik dotychczasowych prac na tem polu, to czynimy to w zamiarze wykazania, że do rozstrzygnięcia nawet najzawilszych zagadnień konstytucyjnych, metody w pierwszej części opisane mogą najzupełniej wystarczać, że głównym warunkiem otrzymania pomyślnych rezultatów jest, w obecnej chwili, nietyle wynajdywanie nowych metod badania, jak raczej umiejętność w stosowaniu już istniejących.

Chlorofilu nie otrzymano dotychczas w kryształach [1]), aczkolwiek prób, mających na celu wyosobnienie go w stanie czystym literatura wykazuje bardzo dużo. Trudności, które się nastręczają są niezmiernie wielkie, a polegają na tem, że metody, mające osiągnąć cel zamierzony, nie mogą mieć charakteru chemicznego ze względu na nadzwyczajną wrażliwość chlorofilu na najłagodniejsze nawet odczynniki chemiczne. Dlatego też wszelkie dawniejsze próby otrzymywania chlorofilu niezmienionego z surowych

---

[1]) Podobny chlorofil krystaliczny Gautiera i kilku innych autorów okazał się pochodną chlorofilu w stanie mniej lub więcej czystym.

wyciągów alkoholowych liści zielonych, przy których posługiwano się alkaliami lub kwasami, należy uważać za chybione. Na jedynie racyonalną metodę, zapomocą której uda się może w przyszłości całkowite rozwiązanie tego problematu, wskazał Kraus i jednocześnie z nim Sorby, którzy starali się oddzielić chlorofil od towarzyszących mu innych barwików i ciał bezbarwnych na zasadzie różnej rozpuszczalności ich w odpowiednio dobranych rozpuszczalnikach obojętnych. Analogiczną metodę stosowali później Marchlewski i C. A. Schunck[1]), którzy kontrolowali rezultat każdej operacyi szczegółowemi badaniami widm otrzymanych roztworów i otrzymali wreszcie ciało, co do którego można było mieć pewność, że przedstawia chlorofil niezmieniony, zupełnie wolny od zanieczyszczeń barwnych. O ile preparat ten był także wolnym od zanieczyszczeń bezbarwnych tego rozstrzygnąć na razie się nie dało.

Chlorofil ulega, jak już wspomniano, bardzo łatwo przemianie pod wpływem kwasów. Historya dawniejszych badań nad temi sprawami jest bardzo zawiła i może być, bez szkody dla zrozumienia istotnego stanu dzisiejszych poglądów na tę kwestyę, pominiętą. Wystarczy, jeżeli zaznaczymy, że pod wpływem chlorowodoru chlorofil ulega rozkładowi, dając dwa ciała: filoksantynę i filocyaninę, z których pierwsza jest prawdopodobnie produktem rozkładu pierwszego stadyum reakcyi, a drugie — drugiego okresu. Tylko filocyaninę otrzymano dotychczas w stanie czystym, krystalicznym; jest to ciało, którego własności optyczne, widmo absorpcyjne, różnią się dość znacznie od chlorofilowych, ale które jednak niewątpliwie stoi jeszcze w bardzo blizkim doń stosunku. Składa się ono z węgla, tlenu, wodoru i azotu; skład empiryczny poznany jest mniej lub więcej dokładnie. Filocyanina, podobnie jak filoksantyna, jest związkiem bardzo zmien-

[1]) Rozpr. Akad. Umiejętn. w Krakowie [2] XVIII, 263 (1900).

nym. Kwasy w temperaturach wyższych zmieniają go bardzo znacznie, podobnie jak alkalia, których wpływ uwidacznia się nawet w temperaturach zwykłych. Filocyanina ma własności słabej zasady, łączy się z silnymi kwasami dając sole, łatwo ulegające hydrolizie, daje z solami niektórych ciężkich metali sole podwójne i t. d.

Pod wpływem alkalij chlorofil, jak zaznaczono, również ulega zmianie. Powstające ciało, alkachlorofil, zdaje się stać w stosunku bliższym do chlorofilu, niż poprzednio wspomniana pochodna. Kwasy nader łatwo rozkładają alkachlorofil i stosownie do tego czy rozkład odbywa się w obecności lub w nieobecności alkoholu otrzymuje się filotaoninę lub jej etery alkilowe.

Wszystkie te ciała mają tę wspólną cechę z chlorofilem, że powodują obok innych, smugę absorpcyjną w czerwonej części widma, okoliczność która przemawia za tem, że przy otrzymywaniu wszystkich dotychczas wspomnianych pochodnych, metamorfoza wsteczna chlorofilu, t. zw. odbudowa, bardzo daleko zajść nie mogła.

Inaczej rzecz się ma z produktami działania alkalij w wysokich temperaturach na chlorofil lub jego pochodne. Otrzymuje się mianowicie wtedy naprzód filorubinę, która ogrzana jeszcze wyżej z alkaliami daje filoporfirynę, związek o własnościach fizycznych niezmiernie ciekawych.

W odróżnieniu od poprzednich pochodnych chlorofilu, których roztwory są zielone lub oliwkowo zielone, filoporfiryna rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych z barwą czerwoną i odznacza się nadzwyczaj subtelnem i charakterystycznem widmem, które w historyi dalszych badań barwika krwi i chlorofilu odegrało pierwszorzędną rolę.

Nim przystąpimy do opisu następstw szczegółowych badań widma tego, zaznaczymy, że powyżej pobieżnie wyliczone rezultaty badań chlorofilowych, które w przyszłości bez żadnej wątpliwości odegrają ważną rolę, jako materyał rzeczowy analityczny dla rekonstrukcyj konstytucyjnych, przecież na naturę chlorofilu nie rzuciły naj-

mniejszego światła. Stało się to dopiero wtedy, gdy odbudowę chlorofilu prowadzono reakcyami znacznie energiczniejszemi, które i w innych działach dociekań konstytucyjnych nie pozostały bez odpowiedzi. Reakcyą taką była destylacya chlorofilowych pochodnych, szczególniej filocyaniny i filotaoniny, z pyłkiem cynkowym, a rezultatem jej wniosek, że chlorofil jest pochodną pyrrolu [1]).

Odkrycie filoporfiryny i dokładniejsze zbadanie jej własności chemicznych, a szczególniej fizycznych, miało dla chemii chlorofilu i barwika krwi znaczenie przełomowe, albowiem od tej chwili badanie konstytucyi obu barwików odbywać się mogło współrzędnie. Okoliczność ta była szczególniej dla chemii chlorofilu dlatego tak bardzo doniosłą, że otrzymywanie większych ilości pochodnych barwika krwi jest bez porównania łatwiejszem zadaniem, niż pochodnych chlorofilu, że więc przedwstępne jakiekolwiek badania oryentacyjne, o których powodzeniu nie można mieć z góry najczęściej żadnego wyobrażenia, wykonywane być mogą nad pochodnymi barwika krwi. Stan ten pomyślny zawdzięczamy odkryciu, że filoporfiryna jest ciałem nader blizko spokrewnionem z hematoporfiryną. Za tem przemawiały analogiczne wzory empiryczne obu ciał, a przedewszystkiem nadzwyczajne podobieństwo ich widm absorpcyjnych.

Roztwory w rozpuszczalnikach obojętnych hematoporfiryny i filoporfiryny powodują w widmie ciągłem siedm smug, nadzwyczajnie charakterystycznych, ułożonych w sposób zupełnie analogiczny w obu przypadkach. Różnica polega tylko na tem, że wszystkie smugi hematoporfiryny są przesunięte nieco ku czerwonej części widma, w porównaniu ze smugami filoporfiryny. W kwaśnych roztworach oba barwiki posiadają zupełnie analogiczne trzy smugi, a ich sole cynkowe dwie. Podobieństwo to smug absorpcyjnych nie ogranicza się na część mniej załamaną widma.

---

[1]) Marchlewski i E. Schunck Ann. 288, 209 (1895); 290, 306.

W ultrafioletowej części widma stwierdzono drogą fotograficzną zupełnie analogiczne smugi w obu przypadkach, zarówno w roztworach obojętnych, jak kwaśnych. Wielkie podobieństwo wzorów filoporfiryny ($C_{16}H_{18}N_2O$) i hematoporfiryny ($C_{16}H_{18}N_2O_3$)[1]) wskazywało na to, że oba te ciała są różnymi stopniami utlenienia jakiegoś wspólnego rdzenia i można było skutkiem tego kusić się o przemianę hematoporfiryny zapomocą środków redukcyjnych w filoporfirynę. Zamiar ten nie dał się wprawdzie urzeczywistnić, otrzymano z hematoporfiryny, przez działanie jodowodoru w obecności jodku fosfonowego, ciało zwane mezoporfiryną, któremu nadano wzór $C_{16}H_{18}N_2O_2$, ale jednocześnie zrobiono ważne spostrzeżenie, że przy stosowaniu znacznych ilości wspomnianych odczynników można spowodować zupełny rozkład barwnej cząsteczki porfirynowej, którego rezultatem jest ciało składu $C_8H_{13}N$ przypominające własnościami swemi pochodne pyrrolu i nazwane skutkiem tego hemopyrrolem[2]). Ciało to jeszcze z tego względu wzbudziło ogólne zainteresowanie, że ulega z łatwością utlenieniu pod wpływem tlenu powietrza, przemieniając się w urobilinę, jeden z barwików żółciowych.

Odkrycie hemopyrrolu umożliwiło kontrolę dawniej wyprowadzonego wniosku, że filoporfiryna i hematoporfiryna, a więc także barwik krwi i chlorofil są z sobą blizko spokrewnione. Jeżeli bowiem hemopyrrol należy uważać za podstawę części barwnej cząsteczki hemoglobiny, w takim razie chlorofilowe pochodne również powinnyby dać przy redukcyi hemopyrrol.

Doświadczenia sprawdziły przewidywania te istotnie. Filocyanina poddana działaniu jodowodoru i jodku fosfo-

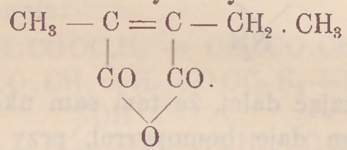
---

[1]) Wzór hematoporfiryczny w ostatnich czasach uległ zmianie, Zaleski znalazł, że skład tego ciała lepiej oddaje się przez $C_{34}H_{38}O_8H_4$; nie jest rzeczą wykluczoną, że wzór filoporfiryny, wyżej podany, także będzie musiał uledz zmodyfikowaniu.

[2]) Nencki i Zaleski Bull. intern, de l'Acad des Sciences de Cracovie **1901**, **217**.

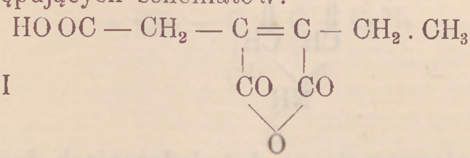
nowego przemienia się w związek identyczny z hemopyrrolem[1]). Co do konstytucyi hemopyrrolu to już w chwili wykrycia go można było przypuścić, że odpowiada metylo-propylo-pyrrolowi, a to na podstawie następującej.

Hematoporfiryna[2]) podobnie jak filoporfiryna[3]) przemieniają się pod wpływem środków utleniających w imid t. zw. trójzasadowego kwasu hematynowego, którego wzór brzmi: $C_8H_9O_4N$. Związek ten pod wpływem alkalij rozkłada się, traci mianowicie azot, wydzielający się w postaci amoniaku, a z alkalicznego płynu wydzielają kwasy mineralne związek $C_8H_8O_5$, zwany bezwodnikiem trójzasadowego kwasu hematynowego. Ciało to w temperaturach wyższych traci bezwodnik węglowy, przemieniając się w związek składu $C_7H_8O_3$, który okazał się identycznym z bezwodnikiem metylo-etylo-maleinowego kwasu:

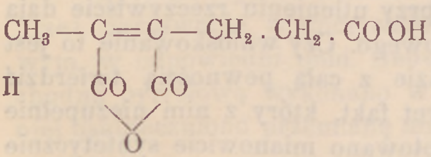


Wobec tego rekonstrukcya wzorów racyonalnych związków $C_8H_8O_5$ i $C_8H_9O_4N$ nie przedstawiała już wielkich trudności. Związek pierwszy mógł odpowiadać jednemu z następujących schematów:

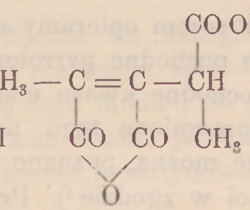
I



II

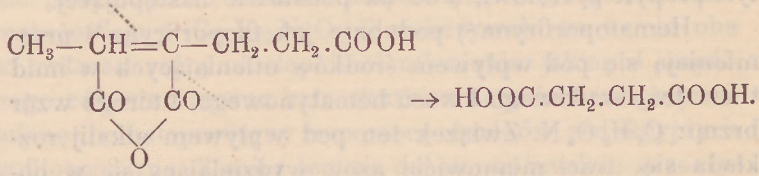


III

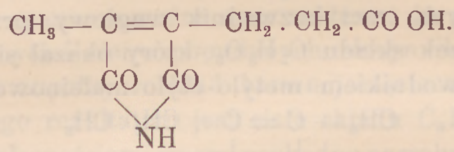


[1]) Marchlewski i Nencki. Rozpr. A. U. w Krak. [3] 1, A. 333 (1901).
[2]) Küster Ann. 315, 174 (1901). [3]) Marchlewski Rozpr. Ak. Um. [3] 2, A. 1 (1902).

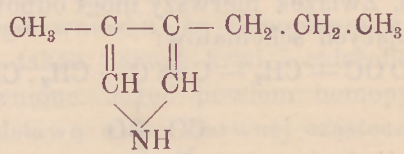
z pomiędzy których na korzyść II rozstrzygnięto na tej zasadzie, że bezwodnik kwasu hematynowego daje przy utlenieniu energicznem kwas bursztynowy:



Wobec tego związkowi $C_8H_9O_4N$ odpowiadać mógł tylko wzór:

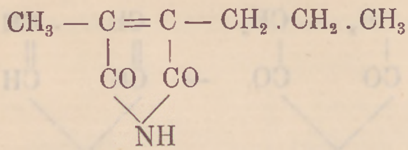


Przypuszczając dalej, że tem sam układ, który przy redukcyi porfiryn daje hemopyrrol, przy utlenieniu daje imid trójzasadowego kwasu hematynowego, dojdziemy do wniosku, że hemopyrrol zbudowany jest w myśl wzoru:



przyczem opieramy się na doświadczeniach dawniejszych, że pochodne pyrrolowe przy utlenieniu rzeczywiście dają pochodne kwasu maleinowego. Czy wnioskowanie to jest uprawnione tego na razie z całą pewnością twierdzić nie można, poznano nawet fakt, który z nim niezupełnie stoi w zgodzie [1]). Przygotowano mianowicie syntetycznie imid kwasu metylo-propylo-maleinowego kwasu:

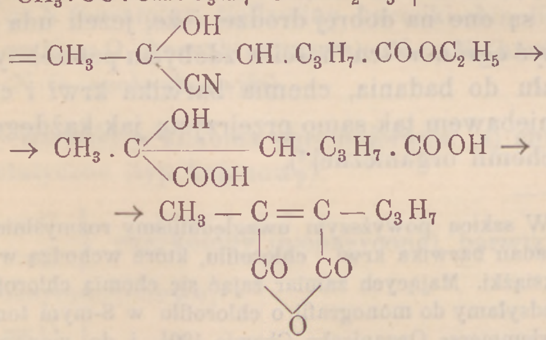
[1]) Küster i Haas Ber. 37, 2470 (1904).



i porównano go z produktem utlenienia hemopyrrolu, otrzymanym wprawdzie tylko w ilościach minimalnych. Okazało się, że ciała te nie są identyczne, wbrew oczekiwaniom. Z drugiej strony podjęto próbę otrzymania hemopyrrolu drogą syntetyczną, przyczem kierowano się wyżej podanym wzorem dla hemopyrrolu, do którego doprowadziły badania analityczne. W tym celu poddano redukcyi imid kwasu metylo-n-propylomaleinowego, otrzymanego metodą Michaela, dla której punktem wyjścia jest eter acetooctowy i którą oświetlają dostatecznie następujące równania:

$$CH_3.C(ONa):CH.COOC_2H_5 \rightarrow CH_3.CO.CH.C_3H_7.COOC_2H_5$$

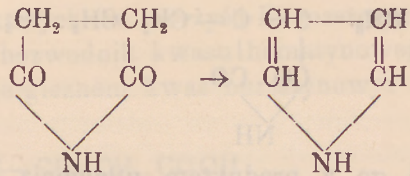
$$CH_3.CO.CH.C_3H_7.COOC_2H_5 + HCN =$$



Wytworzony bezwodnik przemienia się następnie przez ogrzewanie z amoniakiem, w roztworze alkoholowym, w odpowiedni imid. Redukcyę tego imidu[1]) na pochodną pyrrolową wykonano w ten sam sposób jak dawniej uskuteczniono przemianę imidu kwasu bursztynowego w pyrrol:

---

[1]) Buraczewski i Marchlewski Bull. intern. de l'Acad. des Sciences de Cracovie **1904**, 397.



mianowicie przez ogrzewanie z pyłkiem cynkowym w atmosferze wodoru. Otrzymano przytem rzeczywiście ciało, które posiadało reakcye jakościowe hemopyrrolu, które utlenia się pod wpływem powietrza na barwik czerwono-brunatny, własnościami bardzo zbliżony do urobiliny naturalnej. Ze względu jednak na czysto jakościowy charakter tego badania nie można jeszcze orzec, czy otrzymane ciało jest rzeczywiście identyczne z hemopyrrolem lub od niego odmiennem. Niedaleka przyszłość niepewności te usunie, ale dziś już powiedzieć wolno, że choć badania konstytucyi barwika krwi i chlorofilu dopiero się rozpoczęły, to jednak dotychczasowe rezultaty dają rękojmię, że są one na dobrej drodze, i że, jeżeli uda się przezwyciężyć ogromne trudności w zdobyciu potrzebnych ilości materyału do badania, chemia barwika krwi i chlorofilu będzie niebawem tak samo przejrzystą jak każdego innego działu chemii organicznej [1]).

[1]) W szkicu powyższym uwzględniliśmy rozmyślnie tylko te wyniki badań barwika krwi i chlorofilu, które wchodzą w ramy niniejszej książki. Mających zamiar zająć się chemią chlorofilu gruntowniej odsyłamy do monografii o chlorofilu w 8-mym tomie »Roscoe-Schorlemmers« Organische Chemie 1901, i do monografii barwika krwi i chlorofilu w języku polskim, będącej w przygotowaniu.

Uzupełnienia.

Do str. 242.

Kostanecki (Arch. des Sc. phys. Genève [4], 2, Wrzesień 1896) klasyfikuje barwiki w sposób następujący:

A) Barwiki z jednym chromoforem:

C = C (dwubifenileneten);

C = O (oksyketony, oksykumaryny, oksyksantony, oksyflawony);

C = N (auraminy, tioflawiny, barwiki chinolinowe);

O = N = O (barwiki nitrowe); N = N (barwiki azowe); N:N:O (azoksybarwiki).

B) Barwiki z kilkoma chromoforami: a) chromofory streptostatyczne (typ ketonowy):

C = C, C = O } oksyketony (nienasycone), barwiki indogenowe, oksyindogenowe;

C = O, C = O } oksydwuketony, oksydwuksantony;

C = O, C = C, C = O } indygotyna;

C = N, C = N } barwiki hydrazonowe;

N = N, N = N } barwiki disazowe.

b) Chromofory »cyklostatyczne« (typ chinonowy):

	C = C	C = O	C = N
C = O	auryny benzeiny ftaleiny	oksychinony	—
C = N	zasadowe barwiki trójfenilometanowe	indofenole nitrozofenole	indaminy azyny safraniny induliny
C = N = O	—	rezazuryna	

c) Wreszcie chromofory budowy »streptostatycznej« i »cyklostatycznej«; do tej gromady zaliczają się niektóre skomplikowane barwiki, jak błękit alizarynowy, styrogallol i t. d.

Przy oznaczaniu budowy barwików posługiwać się można niekiedy regułą, odkrytą przez Kostaneckiego (Ber. **20**, 3133), że, z nielicznymi wyjątkami, tylko takie oksyketonowe barwiki zabarwiają trwale włókno, zaprawione mordantami, w których znajdują się dwie grupy hydroksylowe w pozycyi orto względem siebie, a jednocześnie jedna z nich w pozycyi orto względem grupy karbonilowej.

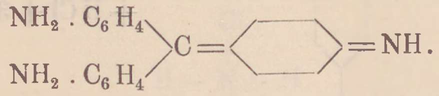
Do str. 247.

Kaufmann (Ber. **36**, 2494 (1903). **37**, 2612 (1904) podał nowe poglądy na przyczynę fluorescencyi; po szczegóły odsyłamy do oryginałów.

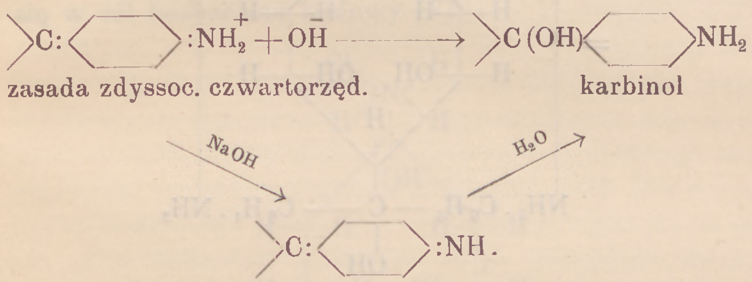
Do str. 317.

W roku 1904 Baeyer i Villiger (Ber. **37**, 597, 1183, 2849, 3191) ogłosili szereg prac, na zasadzie których cofają swe poglądy na przyczynę barwnych własności barwików trójfenilometanowych i akceptują wzór Fischerów i Nietzkiego. Na pogląd Hantzscha na budowę wolnej zasady barwikowej (str. 313) zgodzić się nie mogą, wskazując na rzekome błędy we wnioskowaniu Hantzscha i błędne spostrzeżenia. Według Baeyera

i Villigera prawdziwą zasadą barwikową rozaniliny jest t. zw. zasada Homolki:



Hantzsch [Ber. **37**, 3434 (1904)] stawiane mu zarzuty odpiera i obstaje przy poglądzie, że trójaminotrójfenilokarbinol jest pseudozasadą, z której przez działanie kwasów wytwarzają się sole prawdziwej zasady, z pięciowartościowym atomem azotu. Rozkład tych soli przez wodziany metaliczne daje czwartorzędową zasadę nietrwałą, która pod wpływem nadmiaru ługów może przemienić się w zasadę imidową Homolki, która pod wpływem wody przemienia się w karbinol:

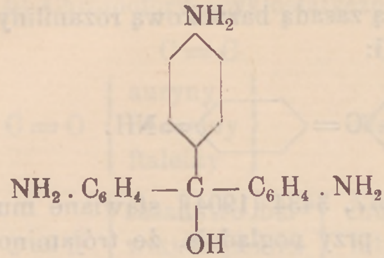


Interesujące poglądy w tej mierze ogłosił także J. Schmidlin [C. r. d. l'Acad. des Sciences **139**, 602 (1904)]. Karbinol rozanilinowy rozpuszcza się w kw. octowym rozcieńczonym, dając roztwór bezbarwny, który niebawem, absorbując ciepło, przemienia się w związek barwny. Dwie fazy reakcyi tej autor tłumaczy zapomocą następujących wzorów:

(patrz str. 562, wzór I i II).

Z utworzonego produktu bezbarwnego przez wydzielenie wody wytwarza się trwały, zabarwiony, jednokwasowy chlorowodorek (III):

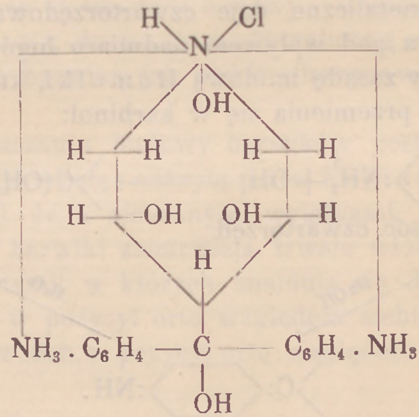
(patrz str. 562, wzór III).



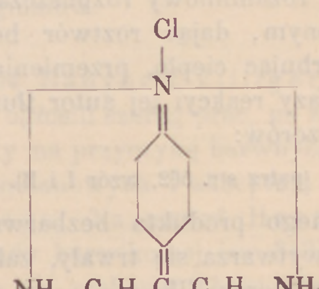
$+ HCl + 3 H_2O =$

I

=

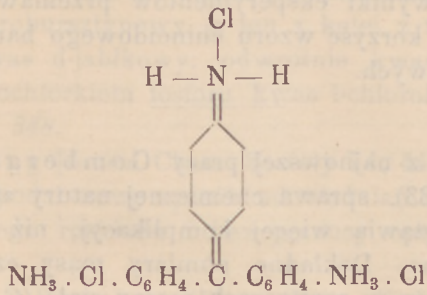


II



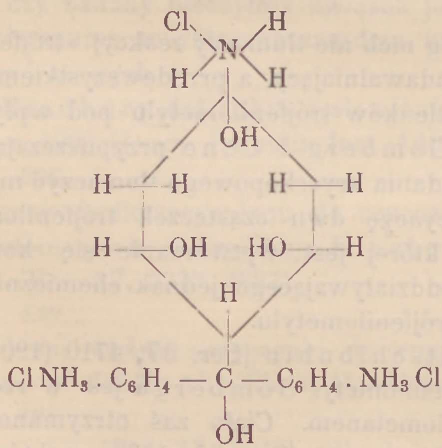
III

Pod wpływem nadmiaru kwasu, chlorowodorek ten przemienia się w trójkwasowe połączenie barwne (IV):



IV

które w stanie suchym jest zupełnie trwałe, lecz które w obecności dostatecznej ilości kwasu i wody przemienia się w sól bezbarwną budowy (V):

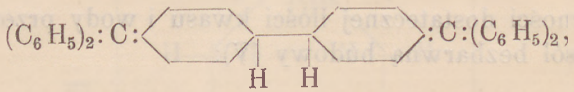


V

J. Braun [Ber. **37**, 633 (1904)] stara się rozstrzygnąć pytanie, czy grupy aminowe pochodnych trójfenilometanu biorą udział przy wytwarzaniu barwnych soli w ten sposób, że niweczy zdolność azotu tych grup do występowania w roli pierwiastka pięciowartościowego.

Dokonać tego można, podstawiając grupę alkilową barwików szeregu zieleni malachitowej przez grupę cyanową. Otrzymane wyniki eksperymentów przemawiają według Brauna na korzyść wzoru chinoidowego barwików trójfenilometanowych.

Sądząc z najnowszej pracy Gomberga i Conea (Ber. **37**, 2033), sprawa chemicznej natury »trójfenilometylu« przedstawia więcej komplikacyj, niż początkowo przypuszczano. Dokładne pomiary masy cząsteczkowej przekonały, że w roztworach mamy ciało $(C_{19}H_{15})_2$ a nie $C_{19}H_{15}$. Pomimo to autorowie odrzucają wzór Heintschela:



który według nich nie tłumaczy reakcyj »trójfenilometylu« w sposób zadawalniający, a przedewszystkiem wytwarzania się nadtlenków trójfenilometylu pod wpływem tlenu powietrza. Gomberg i Cone przypuszczają natomiast, że wynik badania kryoskopowego tłumaczyć można, przyjmując assocyację dwu cząsteczek trójfenilometylu, następstwem której jest wytwarzanie się konglomeratu: $(C_{19}H_{15})_2$, oddziaływającego jednak chemicznie, jak dwie cząsteczki trójfenilometylu.

Tschitschibabin [Ber. **37**, 4710 (1904)] jest zdania, że trójfenilometyl Gomberga jest w rzeczywistości sześciometylometanem. Ciało zaś otrzymane przez Ulmanna i Borsuma (Ber. **35**, 1882), w którym wspomniani badacze widzieli sześciometylometan uważa za pochodną czworofenilometanu budowy: $(C_6H_5)_3 . C . C_6H_4 . . CH(C_6H_5)_2$.

Do str. 325.

Według Waldena (Ber. **29**, 133; **30**, 3151; **32**, 1855) można w niektórych przypadkach przemienić jeden

antimer w drugi bez uprzedniego wytworzenia związku racemicznego. Zjawisko to nosi nazwę inwersyi optycznej. Kwas l-jabłkowy pod wpływem pięciochlorku fosforu daje kwas d-chloroburszynowy, a ten z kolei z tlenkiem srebrowym kwas d-jabłkowy; odwrotnie kwas d-jabłkowy daje z pięciochlorkiem fosforu kwas l-chlorobursztynowy.

Do str. 348.

Kipping [Journ. Chem. Society 74, 442 (1901). **85**, 438 (1904)] podał nowy sposób udowadniania racemii bez bezpośredniego rozkładu i bez pomocy optycznie czynnych ciał.

Pope i Peachey [Proc. Chem. Society **15**, 201 (1899)] omawiają, niezawodną według nich, metodę rozstrzygania, czy badany płyn jest mieszaniną antimerów, czy też prawdziwym związkiem racemicznym.

Bruni [Atti R. Accad. dei Lincei **13**, II, 349 (1904)] rozstrzyga, czy badany nieczynny związek jest racemicznym lub mieszaniną zwykłą, na zasadzie badania krzywych kryohydratowych.

R. H. Bradbury dał dobre zestawienie badań nad racemią do r. 1900 (Journ. Franklin Inst. **149**, 369).

Do str. 396.

Stosowanie feniloizocyanianu do oznaczania konstytucyi ciał tautomerycznych krytykują Dieckmann, Hoppe i Stein (Ber. **37**, 3370, 4627).

Do str. 439.

Nadzwyczaj ważne przyczynki do znajomości zjawiska tautomeryi dał Brühl [Chem. Polski 4, 1021 (1904)].

Do str. 498.

Beckmann (Ber. **37**, 3042) odkrył jeszcze trzecią odmianę benzaldoksimu i niektórych innych oksimów. O stosunku tej trzeciej odmiany do oksimów szeregu »syn« i »anti« na razie nic pewnego powiedzieć nie można.

Do str. 525.

Opierając się na wynikach badań Zawidzkiego nad kwasem kakodylowym Bamberger (Ber. **37**, 3042)

ponownie skłania się do poglądu, że wodzian benzolodwuazonowy jest ciałem amfoterowem, które z kwasami wytwarza sole $C_6H_5.\underset{\overset{|||}{N}}{N}-Cl$, a z zasadami $C_6H_5-\underset{\overset{|||}{N}}{N}.OMe$.

Hantzsch (Ber. **37**, 3042) zbija wywody i niektóre wyniki eksperymentalne Zawidzkiego, a tem samem też powyższe poglądy Bambergera na budowę związków dwuazonowych. O obecnym stanowisku Zawidzkiego informują prace: Ber. **37**, 2289, 2298 (1904).

Do str. 530.

Sposób obliczenia prędkości wędrówki jonów benzolodwuazonowych tutaj podany, oczywiście jest dopuszczalny tylko pod warunkiem, że stopień dyssocyacyi chlorku sodowego i chlorku benzolodwuazonowego jest jednakowy.

Do str. 558.

Za naturą pyrrolową hemopyrrolu przemawia jeszcze fakt, odkryty przez Goldmanna i Marchlewskiego (Z. f. physiol. Chemie **43**, 415), że hemopyrrol łączy się z chlorkiem benzolodwuazonowym, dając barwik azowy.

ERRATA.

Str. 66 wiersz 5 od dołu zamiast »powodują« czytaj »posiadają«.

» 66 » 1 od dołu zamiast »w ciągu tygodnia« czytaj »w ciągu godziny do tygodnia«.

» 84 » 9 od dołu zamiast »z kwasem« czytaj »w kwasie«.

» 96 w równaniu zamiast »$(CH_3)_2 SO_2$« czytaj »$(CH_3 . O)_2 SO_2$«.

» 119 wiersz 6 od góry zamiast »zabarwieniu« czytaj »odbarwieniu«.

» 133 » 6 od dołu zamiast »optycznych« czytaj »optycznie czynnych«.

» 188 » 1 od góry zamiast »miały« czytaj »mieli«.

« 188 » 7 od góry zamiast »stosunku« czytaj »stopniu«.

» 205 » 3 od dołu zamiast »tlenek azotawy« czytaj »bezwodnik podazotawy«.

» 232 » 1 od dołu wypuścić »soli«.

» 236 » 7 od góry zamiast »którego« czytaj »której«.

» 245 » 5 od góry wypuścić »z tamtym«.

» 251 » zamiast »Ber. 1890« czytaj »Ber. 1900, Sonderheft LXXVII«.

» 262 » 8 od góry zamiast »a« czytaj »c«.

» 278 » 2 od góry za »to« dodać »ciało«.

» 353 » 12 od góry zamiast »n-pentylowy« czytaj »n-heksylowy«.

» 357 » 5 od góry zamiast »dulcyt« czytaj »mannit«.

» 363 » 2 od góry za »przekształcenia« dodać »układu«.

» 409 » 15 od góry zamiast »oksyketonowego« czytaj »oksykarboksylowego«.

» 466 » 8 od góry zamiast »$C_6 H_4 (OH)_5 (O CH_3)$« czytaj »$C_6 H_6 (OH)_5 O CH_3$«.

SPIS RZECZY.